Reaktionen des Rheniumpentachlorids mit Chlorazid, Stickstofftrichlorid, Vanadium-N-Chlor-Imidchlorid und Dichloroxid

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WERNER LIESE

aus Meschede/Hochsauerlandkreis

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Reaktionen des Rheniumpentachlorids mit Chlorazid, Stickstofftrichlorid, Vanadium-N-Chlor-Imidchlorid und Dichloroxid

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

WERNER LIESE

aus Meschede/Hochsauerlandkreis

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen : 26.10.1978

Tag der mündlichen Prüfung: 1.11.1978

Berichterstatter :Prof.Dr.K.Dehnicke

Mitberichterstatter :Prof.Dr. D.Babel

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546009_0047

Inhaltsverzeichnis
==========

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Theoretischer Teil	
1.	Die Umsetzung von Rheniumpentachlorid mit Chlorazid	3
1.1	Die Bildung von Rheniumtetrachlorid-azid, $ReCl_4N_3$	3
1.2	Das Ultrarotspektrum des $ReCl_4N_3$	5
1.3	Rhenium(VI)-Nitridtrichlorid, $ReNCl_3$ Darstellung und Eigenschaften	6
1.4	Das Ultrarotspektrum des Rhenium-nitridtrichlorids	12
1.5	Magnetische Messung am $ReNCl_3$	15
2.	Die Reaktionen des Rheniumpentachlorids, $ReCl_5$ mit Stickstofftrichlorid, NCl_3	
2.1	Die Darstellung des Rhenium(VI)-Nitrid-trichlorids, $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und NCl_3	18
2.2	Das Ultrarotspektrum	20
2.3	Die Darstellung von Rhenium(VII)-Nitrid-tetrachlorid, $ReNCl_4$	23
2.4	Das Massenspektrum des $ReNCl_4$	24
2.5	Die magnetische Messung des $ReNCl_4$	24
2.6	Eigenschaften des $ReNCl_4$	27
2.7	Darstellung von Einkristallen des Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids	28
2.8	Ultrarotspektrum des $ReNCl_4$	29
2.9	Die Darstellung von kristallinem $ReNCl_3$ aus $ReNCl_4$	31
2.10	Das Massenspektrum des kristallinen $ReNCl_3$	31
3.	Die Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des $ReNCl_3$ und $ReNCl_4$	33
3.1	Die Reaktion von $ReNCl_4$ mit $POCl_3$ in der Gasphase	33

Seite

3.2 Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ 34

3.3 Die Reaktion von Rhenium(VII)-Nitrid-tetrachlorid, $ReNCl_4$ mit flüssigem Phosphoroxidchlorid, $POCl_3$ 36

3.4 Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ 38

3.5 Reaktionen des Rhenium(VII)-Nitrid-tetrachlorids, $ReNCl_4$ mit Tetra-methylammoniumchlorid, $[(CH_3)_4N]^+Cl^-$ 40

3.6 Die Reaktion des Rhenium(VII)-Nitrid-tetrachlorids, $ReNCl_4$ mit Tetra-phenylarsoniumchlorid, $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$ 41

3.7 Das $ReNCl_4^-$-Ion: Ultrarotspektrum und Strukturvorschlag 43

4. Die Darstellung von $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und Vanadium-N-Chlor-Imidchlorid, Cl_3VNCl 52

5. Reaktion des Rheniumpentachlorids, $ReCl_5$ mit Dichloroxid, Cl_2O 55

5.1 Eine neue Synthese zur Darstellung von Rhenium(VII)-trioxidchlorid, ReO_3Cl 55

5.2 Das Laser-Raman-Spektrum des ReO_3Cl 57

5.3 Die Reaktion von Rhenium(VII)-trioxid-chlorid, ReO_3Cl mit $SbCl_5$ 61

5.4 Das Schwingungsspektrum von $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$ 61

III. Experimenteller Teil 67

6. Allgemeine Methoden 67

6.1 Spektroskopische Methoden 67

6.1.1 IR-Spektren 67

6.1.2 Laser-Raman-Spektren 67

6.1.3 Massenspektren 68

6.2 Physikalisch-chemische Messungen 68

6.2.1 Magnetische Messungen 68

6.2.2 Molmassenbestimmung 68

6.2.3 Schmelzpunktbestimmung 68

6.3 Analysen 69

6.4 Die Darstellung der Ausgangsverbindungen 69

6.4.1 Die Darstellung von Rheniumpentachlorid 69

Seite

6.4.2 Die Darstellung von Chlorazid 70

6.4.3 Die Darstellung von Stickstofftrichlorid 70

6.5 Die Darstellung der einzelnen Verbindungen 70

6.5.1 $ReCl_4N_3$ 70

6.5.2 $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und ClN_3 71

6.5.3 $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und NCl_3 71

6.5.4 $ReNCl_4$ 72

6.5.5 Kristallines $ReNCl_3$ 73

6.5.6 $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und Cl_3VNCl 73

6.5.7 Darstellung von $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ 75

6.5.8 $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ 75

6.5.9 Die Darstellung von $(CH_3)_4N^+ReNCl_4^-$ 76

6.5.10 $(C_6H_5)_4As^+ReNCl_4^-$ 77

6.5.11 Die Darstellung von ReO_3Cl 77

6.5.12 Die Darstellung von $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$ 78

7. Magnetische Messungen am $ReNCl_2$ 79
Ergebnis der Messungen

IV. Zusammenfassung 80

Literaturverzeichnis 82

I. Einleitung

Die Uebergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindung, die in den Varianten (I - III) aufzutreten vermag,

M ≡ N	M ≡ N - M	M ≡ N - X
(I)	(II)	(III)

(M = Uebergangsmetall, X = Halogen, organischer Rest)

ist in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Forschung gewesen. Die Metall-Stickstoffbindung läßt sich als σ- und zweifach entartete π-Bindung verstehen, wobei unbesetzte d-Orbitale des Metalls mit besetzten p-Zuständen des Nitridliganden überlappen. Neben dem bindungstheoretischen Interesse an dieser Ligandengruppe ist es vor allem die Möglichkeit, daß solche Metall-Stickstoff-Gruppen eine Rolle bei dem komplizierten Ablauf der N_2-Assimilation spielen, die ein Interesse an der Erforschung solcher Stoffe verdient.

Bei den Uebergangselementen sind es bisher ausschließlich die Elemente

Ti	V			
		Mo		Ru
		W	Re	Os,

bei denen Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen beobachtet wurden. Mit Ausnahme des Rheniums treten dabei die Uebergangsmetalle meist in ihren höchsten Oxidationsstufen auf, offenbar, weil dann eine maximale (d_π-p_π)-Ueberlappung erreicht wird.
Zu Beginn dieser Arbeit waren vom Rhenium einige Re≡N-Komplexe ausschließlich vom Re (V), z. B. $[ReNCl_2 \cdot 2\ PR_3]$ [1] bekannt. Ziel dieser Dissertation

ist es, Nitridverbindungen des Re (VI) und Re (VII) zu synthetisieren, die Eigenschaften zu untersuchen und sie in Beziehung zu bekannten M ≡ N-Gruppierungen zu bringen. Als geeignete Reagentien zur Herstellung von Nitridverbindungen in höheren Oxidationsstufen eignen sich die Halogenazide bzw. Stickstofftrichlorid, die mit Metallchloriden oder Metallcarbonylen umgesetzt werden können.

II. Theoretischer Teil

1. Die Umsetzung von Rheniumpentachlorid mit Chlorazid

1.1 Die Bildung von Rheniumtetrachloridazid, $ReCl_4N_3$

Bisher wurden Reaktionen des Chlorazids mit Uebergangsmetallhalogeniden mehrfach publiziert. Die Reaktionen führen zu den entsprechenden Uebergangsmetallhalogenidaziden und in weiterer Reaktion unter Lösungsmitteleinfluß oder durch Temperaturerhöhung zu Nitridhalogeniden. Für die Azidhalogenidbildung läßt sich folgende allgemeine Gleichung aufstellen:

$$MeCl_x + ClN_3 \longrightarrow MeCl_{x-1}N_3 + Cl_2 \qquad (1)$$

Als Beispiele für diese Reaktionen sollen einige Umsetzungen aus der Literatur angeführt werden:

$$TiCl_4 + ClN_3 \longrightarrow TiCl_3N_3 + Cl_2 \qquad [2](2)$$

$$MoCl_5 + ClN_3 \xrightarrow{-1/2Cl_2} MoCl_5N_3 + ClN_3 \xrightarrow{-Cl_2} MoCl_4(N_3)_2 \qquad [3](3)$$

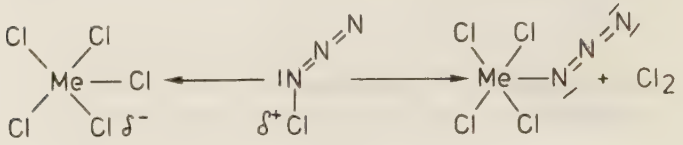
$$WCl_6 + ClN_3 \longrightarrow WCl_5N_3 + Cl_2 \qquad [3](4)$$

$$VCl_4 + ClN_3 \longrightarrow VCl_4N_3 + 1/2Cl_2 \qquad [4](5)$$

Es lag nun nahe, die Umsetzungen von Rheniumpentachlorid, $ReCl_5$ mit ClN_3 durchzuführen, um zu dem bisher noch unbekannten $ReCl_4N_3$ zu gelangen. Tatsächlich verläuft diese Reaktion erwartungsgemäß:

$$ReCl_5 + ClN_3 \longrightarrow ReCl_4N_3 + Cl_2 \qquad (6)$$

Den möglichen Reaktionsmechanismus beschreibt K. Dehnicke 1965 [2]:



Unter Ausnutzung des elektropositiven Charakters des Chlors im Chlorazid [2] kann die Reaktion mit $ReCl_5$ wegen des in dieser Verbindung negativ polarisierten Chlors ablaufen.
$ReCl_5$ hat eine dimere Struktur; sie wurde erst 1967 aufgeklärt [5]:

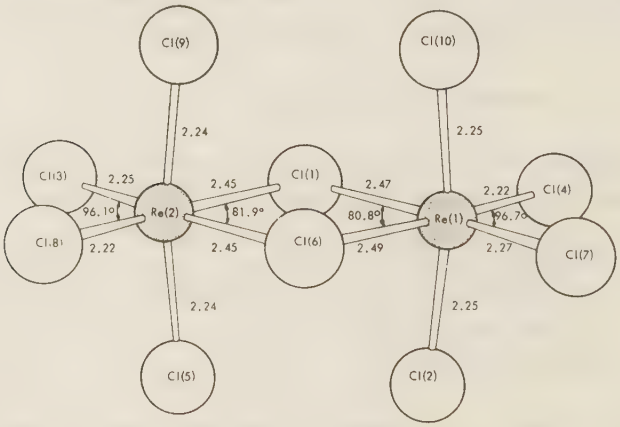


Abb.1 Struktur des Rheniumpentachlorids

Trotz der durch die Dimerisierung bedingten koordinationschemischen Sättigung der Re-Atome kann durch Dissoziation des Dimeren $ReCl_5$ als Lewis-Säure gegenüber ClN_3 fungieren.

Durch Einleiten von gasförmigem Chlorazid in eine auf $0^{o}C$ abgekühlte Aufschlämmung des $ReCl_5$ in CCl_4 oder CH_2Cl_2 entsteht $ReCl_4N_3$, welches als schwarze, äußerst unbeständige und hochexplosive Substanz in CCl_4-feuchtem Zustand isoliert werden kann. Trocknungsversuche führen immer zu Explosionen, die regelmäßig und ohne erkennbaren äußeren Anlaß erfolgen [6]. $ReCl_4N_3$ ließ sich daher in trockenem Zustand nicht handhaben.
Zur IR-spektroskopischen Identifizierung des Azids konnten nur mit CCl_4 benetzte Proben mit Nujol verrieben werden.

Tabelle 1: Ultrarotspektrum des $ReCl_4N_3$

IR cm^{-1}	Int.	Zuordn.
2184	ss	$\nu_{as} N_3$
1265	ss	$\nu_{s} N_3$
365	s-m	ν ReCl

1.2 Das Ultrarotspektrum des $ReCl_4N_3$

Das Ultrarotspektrum zeigt die typischen symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der Azidogruppe bei 2184 und 1265 cm^{-1}. Die im langwelligen Bereich des Spektrums auftretende Bande bei 365 cm^{-1} kann nur einer Re-Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die gefundenen schwachen Intensitäten der Azid-Valenzschwingungen sind offensichtlich ein Zeichen für die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung im Lösungsmittel; aber auch die tiefschwarze Farbe bereitet Schwierigkeiten bei der Aufnahme des Spektrums, so daß eine Reproduktion nur schwer gelingt.
In siedendem Tetrachlorkohlenstoff zersetzt sich $ReCl_4N_3$ unter Abspaltung von Stickstoff und Chlor zu Rheniumnitridchloriden, über dessen Darstellung und Eigenschaften im nächsten Kapitel berichtet wird.

1.3 Rhenium(VI)-Nitridtrichlorid, $ReNCl_3$

Darstellung und Eigenschaften

Die Darstellung von Nitridhalogeniden durch schonende thermische Zersetzung oder durch Lösungsmitteleinfluß auf Azidhalogenide fand schon mehrfach Verwendung. Einige der im vorhergehenden Kapitel genannten Azide konnten zu den entsprechenden Nitriden zersetzt werden. Es sollen hier nur einige Beispiele genannt werden:

$$TiCl_3N_3 \longrightarrow (TiNCl)_\infty + N_2 + Cl_2 \quad [2]\ (7)$$
$$MoCl_5N_3 \longrightarrow MoNCl_3 + N_2 + Cl_2 \quad [3]\ (8)$$

In diesen Zersetzungsreaktionen wird sowohl Stickstoff als auch Chlor abgespalten, während aus VCl_4N_3 nur Stickstoff unter Bildung von Cl_3VNCl abgegeben wird.

$$VCl_4N_3 \longrightarrow Cl_3VNCl + N_2 \quad [4]\ (9)$$

Da jedoch einige Azidhalogenide schon unter Lösungsmitteleinfluß innerhalb weniger Stunden in die Nitridhalogenide übergehen und in trockenem Zustand meist sehr explosive und schlecht handhabbare Substanzen darstellen, lag es nahe, bisher noch unbekannte Nitridchloride des Rheniums unter schonenden Bedingungen herzustellen. Aus präparativen Gründen wird daher das Rheniumazidchlorid nur intermediär gebildet und noch während des Einleitens von Chlorazid bei Temperaturen zwischen 50 und 80°C zum Nitrid zersetzt. Diese Möglichkeit wurde 1970 von W. Kolitsch und K. Dehnicke genutzt, um größere Mengen $MoNCl_3$ und $WNCl_3$ zu präparieren [7].
Obwohl verschiedene komplexe Derivate des hypothetischen $ReNCl_2$ in Verbindungen wie $ReNCl_2(PPh_3)_2$ [1,8-10] und $ReNCl_2(PEt_2Ph)_3$ [1,9-11] bekannt sind, wurde über nichtkomplexe Nitridchloride des Rheniums bisher nicht berichtet.

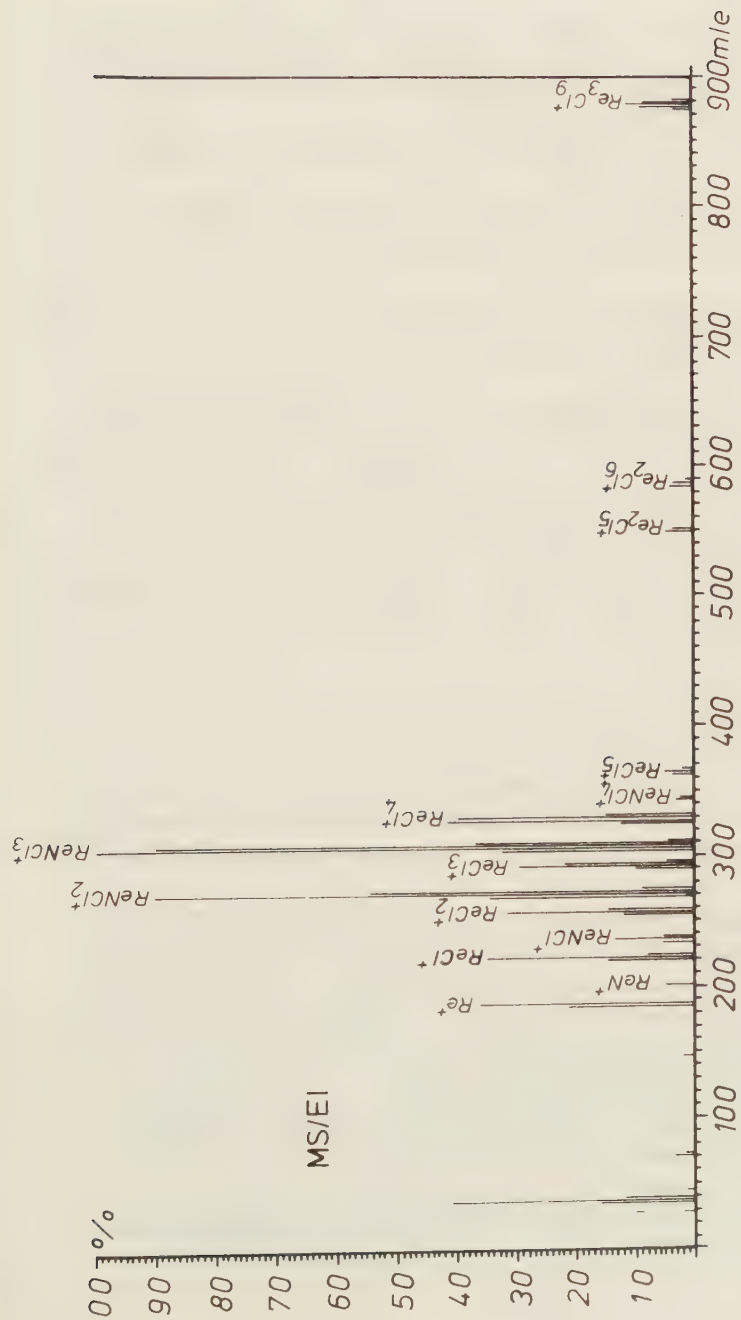


Abb.2 Massenspektrum des Rohprodukts "$ReNCl_3$" ohne Zusatz von Chlor

Nach den Gleichungen

$$ReCl_5 + ClN_3 \xrightarrow{0^\circ C} ReCl_4N_3 + Cl_2 \quad (10)$$

$$ReCl_4N_3 \xrightarrow{\Delta T} ReNCl_4 + N_2 \quad (11)$$

$$ReCl_4N_3 \xrightarrow{\Delta T} ReNCl_3 + 1/2\ Cl_2 + N_2 \quad (12)$$

müßten zwei verschiedene Nitridchloride des Rheniums darstellbar sein.

$ReNCl_4$, Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorid
$ReNCl_3$, Rhenium(VI) -Nitridtrichlorid

Leitet man unter Beachtung der entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen [2] mit Stickstoff verdünntes, gasförmiges Chlorazid in eine Suspension von zweimal sublimiertem $ReCl_5$ in Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren bei 80°C (Rückflußkühler!) mehrere Stunden ein, so ist rein äußerlich keine merkliche Farbänderung zu erkennen. Sowohl Lösungen von $ReCl_5$ in CCl_4 als auch die entstehenden Produkte sind schwarz gefärbt. Um möglichst alles $ReCl_5$ mit ClN_3 umzusetzen, ist bei Ansätzen von 3 g Rheniumpentachlorid mit einer Reaktionsdauer von 6 - 8 Stunden zu rechnen. Nach Abschalten des Chlorazid-Gasstromes kocht man den Ansatz noch etwa eine Stunde am Rückfluß und filtriert die dunkle Lösung über eine G-3-Umkehrfritte, wäscht den schwarzen Rückstand mehrfach mit wenig CCl_4 und trocknet mehrere Stunden im Hochvakuum. Es entsteht ein schwarzes, röntgenamorphes Pulver, dessen Cl^--Analyse Werte ergibt, die zwischen den Berechnungen für die Summenformeln $ReNCl_3$ und $ReNCl_4$ liegen. Zur näheren Klärung wurde ein Massenspektrum aufgenommen (70 eV). Das Spektrum zeigt neben dem Molekülionenpeak bei m/e = 306 für $ReNCl_3^+$ noch Fragmente von $ReNCl_2^+$, $ReNCl^+$ und ReN^+. Außerdem sind noch Peaks für $ReNCl_4^+$, $ReCl_5^+$, $Re_2Cl_6^+$, $Re_2Cl_5^+$ u.a. zu finden (Abb. 2).
Um jedoch reines $ReNCl_3$ herzustellen, muß verhindert werden, daß das eingesetzte Rheniumpentachlorid unter

den gegebenen Reaktionsbedingungen vorzeitig in $ReCl_3$ und Cl_2 zerfällt, da $ReCl_3$ wegen seiner geringen Löslichkeit mit Chlorazid wohl kaum zur Reaktion gebracht werden kann, und außerdem eine Trennung von $ReCl_3$ und dem entstehenden Nitridhalogenid kaum möglich ist. Da $ReCl_3$ nach Röntgenstrukturuntersuchungen eine trimere Struktur aufweist, ist es nicht verwunderlich, daß im Massenspektrum Bruchstücke wie $Re_3Cl_9^+$, $Re_2Cl_6^+$ und $Re_2Cl_5^+$ auftreten.
Es ist daher notwendig, frisch sublimiertes $ReCl_5$ in mit Chlor gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren aufzuschlämmen und dem N_2/ClN_3-Gasstrom noch zusätzlich einen Anteil Chlor beizumischen, um den Zerfall von $ReCl_5$ zu verhindern. Diese Variation der Versuchsbedingungen führt zu einem Produkt, dessen Massenspektrum keine Peaks mehr für die Fragmente $ReCl_5^+$, $Re_2Cl_5^+$, $Re_2Cl_6^+$ und $Re_3Cl_9^+$, jedoch noch ein Signal geringer Intensität für $ReNCl_4^+$ liefert (Abb. 3).
Die Chlorid-Analyse erbringt immer noch etwas zu hohe Werte für $ReNCl_3$.
Um reines Nitridtrichlorid zu erhalten, wird die Substanz daher noch zwei Stunden im Hochvakuum auf 180°C erhitzt. Ein erneutes Massenspektrum zeigt nun kein $ReNCl_4^+$-Bruchstück mehr, sondern nur noch die Fragmente $ReNCl_3^+$, $ReNCl_2^+$, $ReNCl^+$, $ReCl^+$, ReN^+ und die beiden Peaks der Isotope ^{185}Re und ^{187}Re (Abb. 4).

Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften darf $ReNCl_3$ nur unter Inertgasbedingungen gehandhabt werden. Es konnte noch kein Lösungsmittel gefunden werden, in dem sich das Nitrid unzersetzt lösen läßt. Eine äußerst geringe Löslichkeit wird in Tetrachlorkohlenstoff und Dichlormethan sowie in Phosphoroxidchlorid beobachtet. Bis 200°C zeigt $ReNCl_3$ keine merkliche Flüchtigkeit im Hochvakuum. Der Zersetzungspunkt liegt bei etwa 250°C unter Vakuumbedingungen. Damit verhält sich $ReNCl_3$ sehr ähnlich zu $WNCl_3$.

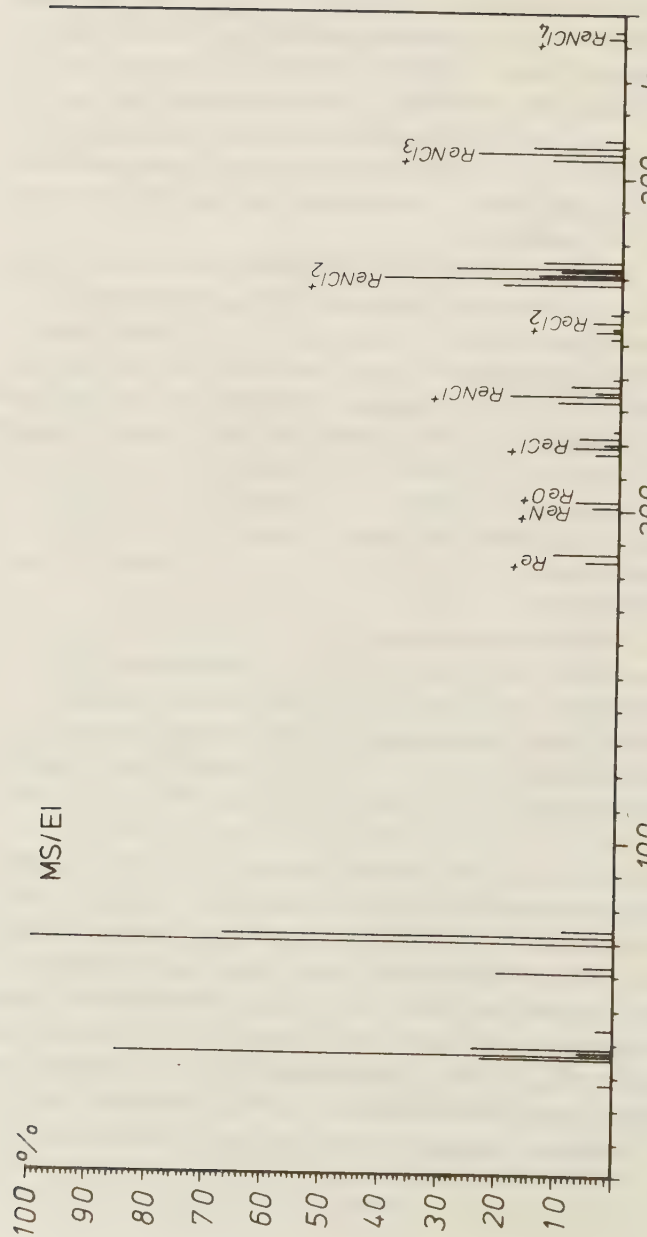


Abb.3 Massenspektrum des Rohprodukts "$ReNCl_3$" nach Chlorzugabe

Abb.4 Massenspektrum des reinen $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und ClN_3

1.4 Das Ultrarotspektrum des Rheniumnitridtrichlorids:

Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_3$ läßt sich nur unter großen Schwierigkeiten registrieren, da Nujol- und CCl_4-Behandlungen niemals zu einer homogenen Verreibung führten. Dazu kommt noch die starke Lichtundurchlässigkeit der Substanz. Durch tagelanges Rühren des $ReNCl_3$ in Nujol, Tetrachlorkohlenstoff oder Dichlormethan bekommt man ein Spektrum mit geringen Intensitäten im Bereich der Re-N- und der Re-Cl-Valenzschwingungen. Die Bande bei 1080 cm^{-1} läßt sich einer Re-N-Valenzschwingung zuordnen. Die hohe Lage deutet auf eine Rhenium-Stickstoff-Mehrfachbindung hin. Aehnliche Frequenzlagen wurden auch für die Nitridhalogenide des Molybdäns und Wolframs gefunden [3]. Die Absorptionen bei 312, 330 und 340 cm^{-1} sind Rhenium-Chlor-Valenzschwingungen zuzuordnen. Rheniumnitridtrichlorid dürfte über Re ≡ N-Re Brücken assoziiert sein, was den Verhältnissen bei $MoNCl_3$ (νMoN 1045 cm^{-1}) und $WNCl_3$ (νWN 1068/1084 cm^{-1}) ähnlich ist. Verreibungen der noch nicht im Hochvakuum erhitzten Rohprodukte oder Rückstände eingedampfter Reaktionslösungen (Abb. 5) ließen sich wesentlich besser für die Aufnahme des Ultrarotspektrums verwenden, da neben der Frequenzlage der Re-N-Valenzschwingung (1080 cm^{-1}) nur die Re-Cl-Lage geringfügig verschoben ist (390, 368, 330 cm^{-1}).

Tabelle 2: Ultrarotspektrum des $ReNCl_3$

IR cm^{-1}	Int.	Zuordn.
1080	s	ν Re-N
340		
330	m	ν Re-Cl
312		

Tabelle 3: Ultrarotspektrum des Rohprodukts "$ReNCl_3$"

IR cm^{-1}	Int.	Zuordn.
1080	st	ν Re-N
390		
368	m	ν ReCl
338		

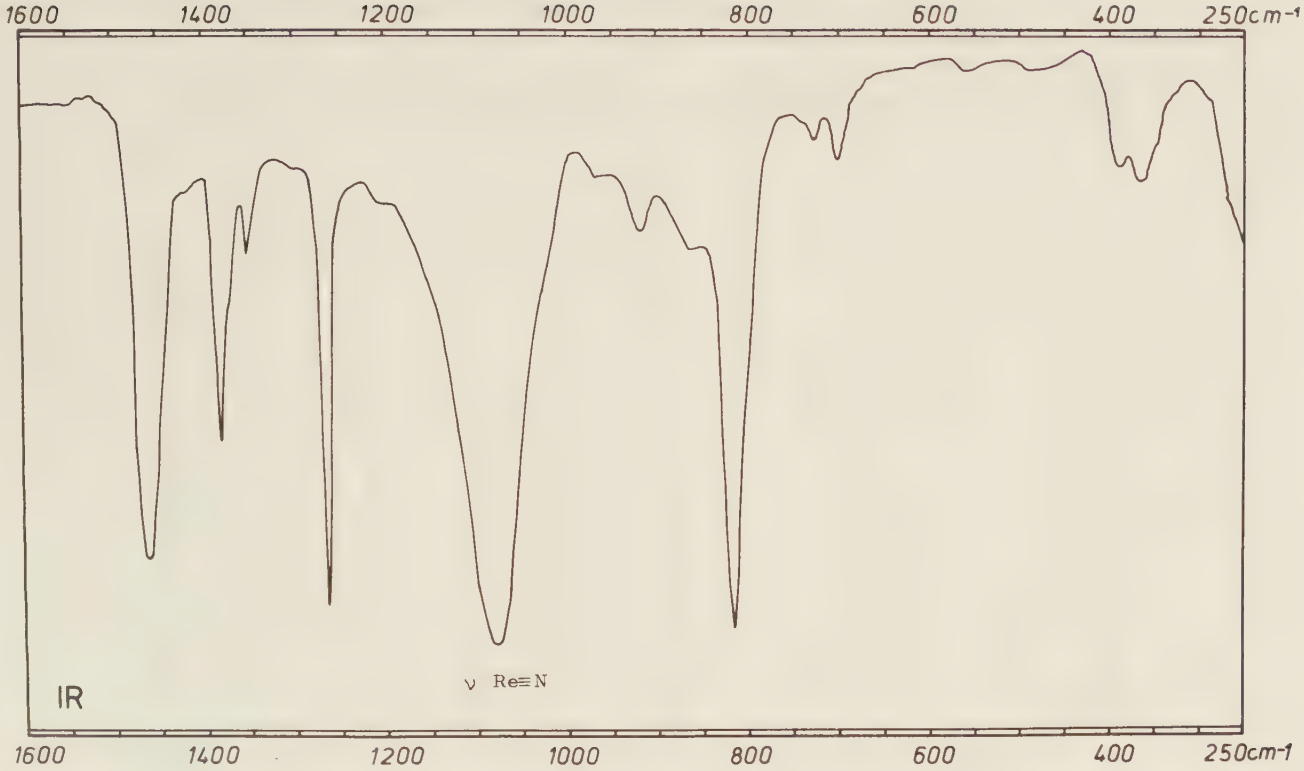


Abb.5 IR-Spektrum einer aus CH_2Cl_2 eingeengten Nujol-Suspension des Rohprodukts "$ReNCl_3$"

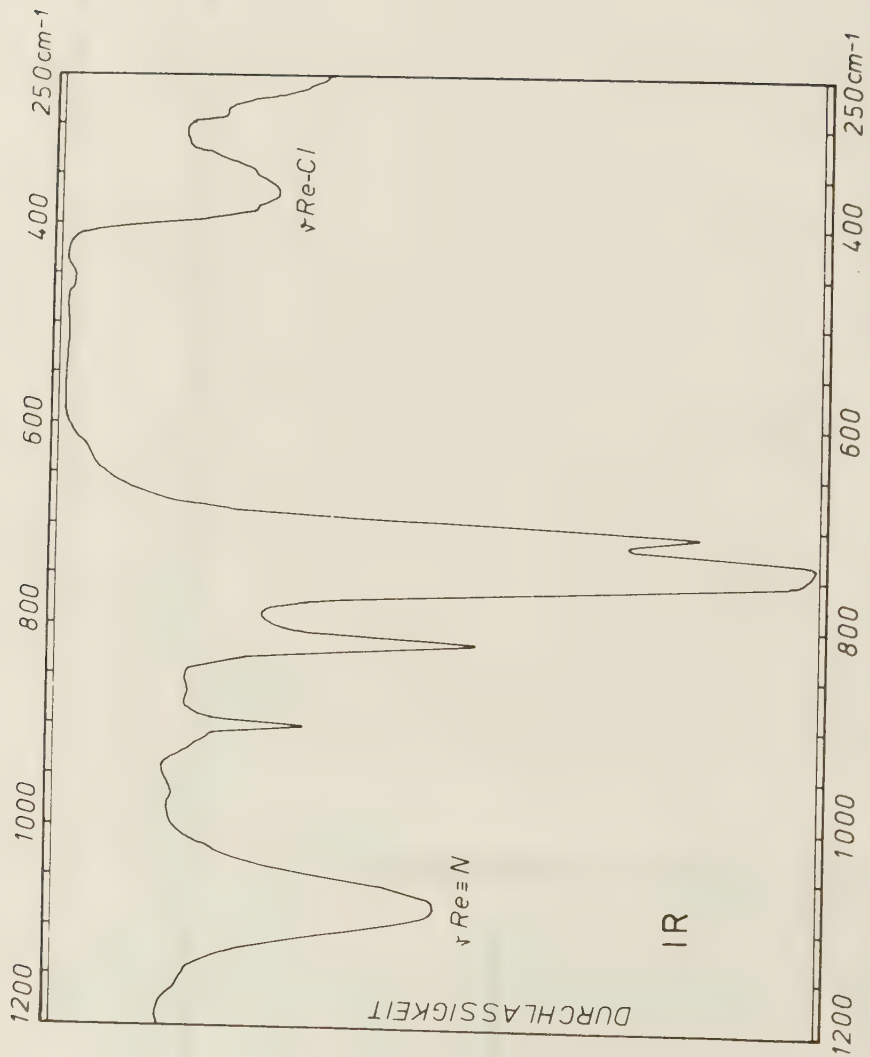


Abb.6 Ultrarotspektrum des $ReNCl_3$ (nach mehrtägigem Rühren in CH_2Cl_2)

Im Ultrarotspektrum des $ReNCl_3$ (Abb. 6) lassen sich keine Anzeichen für eine gestreckte Re ≡ N-Cl-Gruppe feststellen, die im Falle des Cl_3VNCl eine Bande bei 500 cm^{-1} für die N-Cl-Valenzschwingung (B_u) aufweist [4].

Für den möglichen Reaktionsmechanismus der Bildung von $ReNCl_3$ aus Rheniumpentachlorid und ClN_3 lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$ReCl_5 + ClN_3 \xrightarrow{0^oC} ReCl_4N_3 + Cl_2 \qquad (13)$$

$$ReCl_4N_3 \xrightarrow[CCl_4]{80^oC} "ReNCl_4"\text{(Rohprodukt)} + N_2 \qquad (14)$$

$$"ReNCl_4" \xrightarrow[HV]{180^oC} ReNCl_3 + 1/2\ Cl_2 \qquad (15)$$

$$ReCl_5 + ClN_3 \longrightarrow ReNCl_3 + 1\ 1/2\ Cl_2 + N_2 \qquad (16)$$

1.5 Magnetische Messung am $ReNCl_3$:

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden im Bereich zwischen 5,4 und 295 K mit einem Vibrationsmagnetometer durchgeführt. Die Probe konnte unter inerten Bedingungen in das Gerät eingeführt werden, so daß Störungen des Meßergebnisses durch Hydrolyseprodukte ausgeschlossen sind. Die Extrapolation der $1/\chi_{(T)}$-Kurve (Abb. 8) liefert für $ReNCl_3$ einen θ-Wert von etwa -53 ± 2 K.

Die Abweichungen vom linearen $1/\chi$-Verlauf unterhalb 70 K sind vermutlich auf die komplexen Verhältnisse des elektronischen Grundzustandes der Re-VI-Ionen ($5\ d^1$) zurückzuführen. Die μ-Werte wurden aus der Beziehung $\mu = 2{,}828\sqrt{\chi_{Mol(T-\theta)}}$ ermittelt und sind in Abb. 7 gegen die Temperatur abgetragen. Der Temperaturverlauf von μ und der berechnete Wert von 1,75 B.M. bei Raumtemperatur sprechen eindeutig für ein ungepaartes Elektron, so daß das Rhenium im $ReNCl_3$ nur in der Oxidationsstufe +VI vorliegen kann. Magnetische Messungen von Guest und Lock [12] am $ReOCl_4$ bestätigen die Ergebnisse für das $ReNCl_3$, da die $1/\chi$ und die μ-Werte ein sehr ähnliches Temperaturverhalten zeigen.

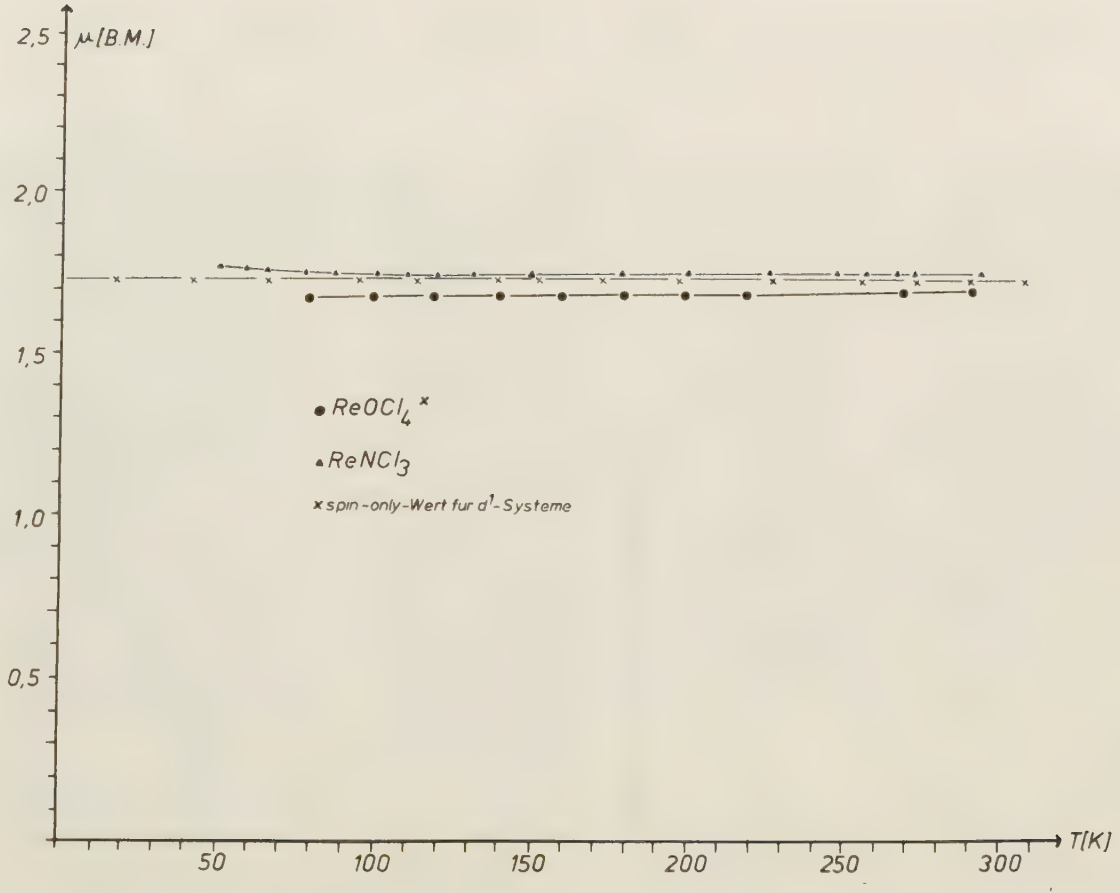


Abb.7 μ-Werte von $ReNCl_3$ im Vergleich zu $ReOCl_4$ in Abhängigkeit von der Temperatur

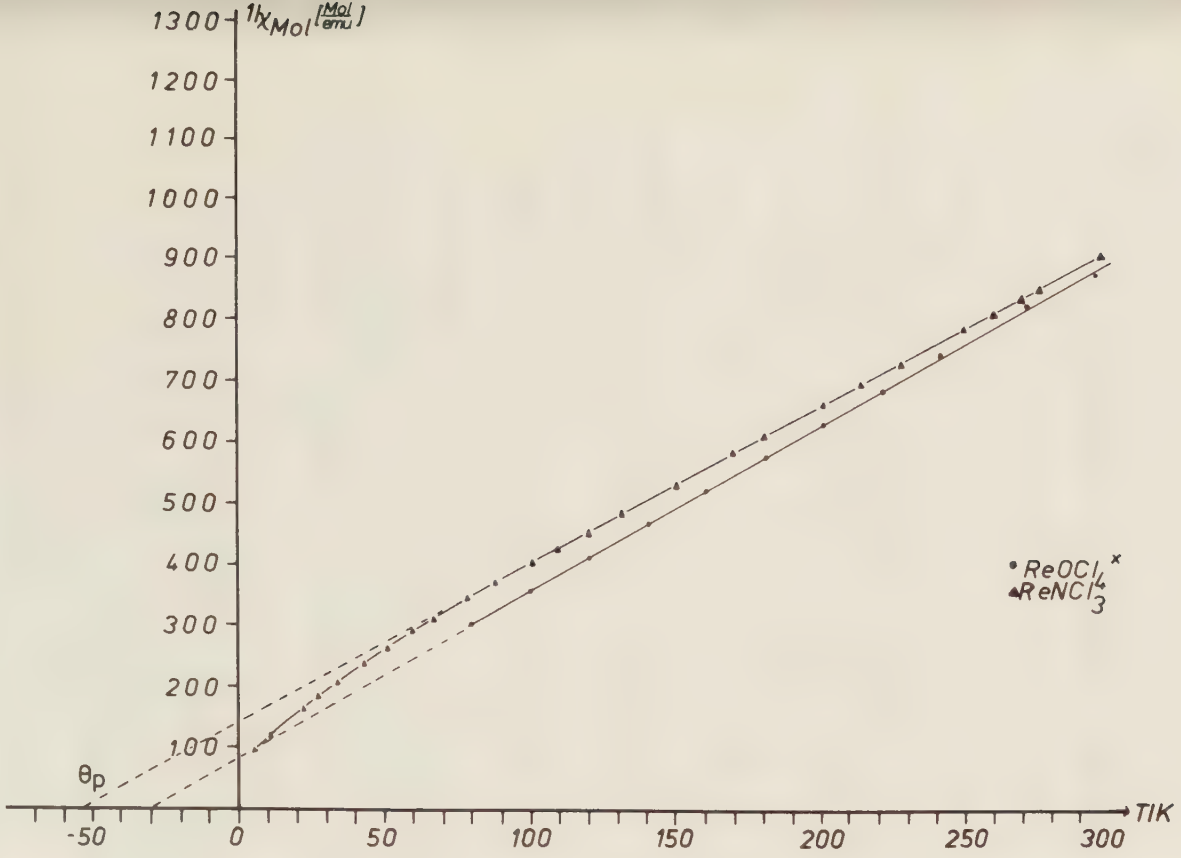


Abb.8 θ- Werte von $ReNCl_3$ und $ReOCl_4$ durch Extrapolation der $1/\chi_{(T)}$-Kurve

2. Die Reaktionen des Rheniumpentachlorids, $ReCl_5$ mit Stickstofftrichlorid, NCl_3

2.1 Die Darstellung des Rhenium(VI)-Nitridchlorids, $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und NCl_3

Die Darstellung des Rhenium(VI)-Nitridtrichlorids, $ReNCl_3$, nach der "Chlorazidmethode", die im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, ergibt zwar ein gutes, analysenreines Präparat, doch sind der apparative Aufwand und die Sicherheitsvorkehrungen bei der Handhabung des explosiven Chlorazids recht beträchtlich. Außerdem zeigte das Massenspektrum des Rohprodukts Anzeichen für geringe Anteile des noch unbekannten Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids, so daß nach weiteren Synthesewegen zur Darstellung der Rheniumnitridhalogenide gesucht werden mußte. Da die Nitridchloride des Molybdäns, $MoNCl_3$ und des Wolframs, $WNCl_3$ die Elemente N und Cl im Atomverhältnis des Stickstofftrichlorids enthalten, lag es nahe, eine Synthese mit NCl_3 durchzuführen. Becke-Göhring und Lehr [13] berichteten 1962 von einer Reaktion zwischen NCl_3 und PCl_5, die zu dem Nitrid $(Cl_3P = N - PCl_3)^+(PCl_6)^-$ führt. Im Gegensatz zu ClN_3 und Cl_2O zeigt jedoch die NCl_3-Molekel nach Dipolmessungen [14] ein $\overset{\delta+}{N}\text{-}\overset{\delta-}{Cl}$-Bindungsmoment (0,6 D), so daß eine Reaktion von elektropositivem Chlor im NCl_3 mit einem Uebergangsmetallhalogenid nur durch Umklappen der Ladungen erfolgen kann.

In den ersten Versuchen wurde an Stelle des Rheniumpentachlorids Rheniumdekacarbonyl, Re_2CO_{10} mit einer NCl_3/CCl_4-Lösung [15] umgesetzt, da die Metalle in den Metallcarbonylen als in CO-Matrix isolierte Metallatome aufgefaßt werden können.
Nach der Gleichung

$$Re_2CO_{10} + 2\ NCl_3 \longrightarrow 2\ ReNCl_3 + 10\ CO \qquad (17)$$

ist eine Synthese des Rhenium(VI)-Nitridtrichlorids

denkbar. Doch alle Versuche schlugen fehl, da Re_2CO_{10} bereits nach kurzer Zeit zu dem gegenüber weiterem NCl_3 stabilen Rheniumpentacarbonylchlorid, $Re(CO)_5Cl$ reagierte und so die $ReNCl_3$-Synthese unmöglich wurde. Inzwischen gelang es jedoch K. Dehnicke, U. Weiher und J. Strähle [16], $MoNCl_3$ aus Molybdänhexacarbonyl, $Mo(CO)_6$ und NCl_3 über den Umweg einer Zwischenverbindung, "$MoNCl_4$", zu synthetisieren:

$$Mo(CO)_6 + NCl_3 \longrightarrow MoNCl_3 + 6\ CO \qquad (18)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun Rheniumpentachlorid, $ReCl_5$, mit NCl_3 zur Reaktion gebracht. Als erster Schritt dieser Reaktion ist eine lockere Anlagerung des Stickstofftrichlorid-Moleküls an $ReCl_5$ denkbar:

$$ReCl_5 + NCl_3 \longrightarrow "Cl_5ReNCl_3" \qquad (19)$$

Dieser Uebergangszustand kann sich nun unter Abgabe von Chlor zu $ReNCl_3$ stabilisieren, so daß die Gesamtgleichung lautet:

$$ReCl_5 + NCl_3 \longrightarrow ReNCl_3 + 2\ 1/2\ Cl_2 \qquad (20)$$

Durch Reaktion einer NCl_3/CCl_4-Lösung mit $ReCl_5$ gelang es nun, in kurzer Zeit $ReNCl_3$ darzustellen. Zur Synthese wird die Lösung auf frisch sublimiertes, festes $ReCl_5$ gegeben. Es erfolgt eine heftige Reaktion, die durch starkes Schäumen (Chlorabgabe) und Erwärmen des Kolbeninhalts auf 50 - 60°C erkennbar ist. Nach etwa einer Stunde ständigen Rührens wird noch am Rückfluß gekocht (Schutzscheibe!), um überschüssiges NCl_3 zu verkochen. Nach dem Abkühlen wird die tiefschwarze Lösung über eine G-3-Stickstoff-Umkehrfritte abfiltriert. Es hinterbleibt ein schwarzer Rückstand, der mehrmals mit wenig CCl_4 gewaschen wird. Nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum wird nun die schwarze, feinpulvrige Substanz noch eine Stunde auf 200 - 210° C (10^{-5} Torr) erhitzt, um eventuell noch nicht umgesetztes $ReCl_5$ durch Sublimation zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 70 %, bezogen auf $ReCl_5$.

2.2 Das Ultrarotspektrum:

Wegen der schwarzen Farbe und der schlechten Verreibbarkeit der Substanz ist eine gute Aufnahme nur sehr schwer zu erreichen. Nach 12- bis 14stündigem Rühren in CCl_4 wurden die in der Tabelle angegebenen Frequenzen im Ultrarotspektrum gefunden (Abb. 9):

Tabelle 4: Ultrarotspektrum des Rhenium(VI)-Nitridtrichlorids, $ReNCl_3$, (aus $ReCl_5$ und NCl_3)

IR cm^{-1}	Int.	Zuordn.
1085	ss	ν Re ≡ N
365	s	
345	m	
335	m	ν Re-Cl
325	m	
312	m	

Je nach Polymerisationsgrad der jeweiligen Probe kann die Aufnahme eines Spektrums auch unmöglich sein. Die Werte entsprechen unter guter Uebereinstimmung den Frequenzen, die für das nach der "Chlorazidmethode" synthetisierte $ReNCl_3$ gefunden wurden.
Das Massenspektrum (Abb. 10) läßt keinen Zweifel an der Existenz des aus $ReCl_5$ und NCl_3 hergestellten $ReNCl_3$ aufkommen. Es wurden mehrere Massenspektren bei verschiedenen Temperaturen der Schubstange aufgenommen. (70 eV; 180°, 210°, 270°, 300°, 330°C) Alle Spektren zeigen die typischen Muster der $ReNCl_3$-Fragmente, die auch schon im Kapitel 2.2 für das über ClN_3 erhaltene Präparat beschrieben sind. Gefunden wurden Peaks für $ReNCl_3^+$, $ReCl_3^+$, $ReNCl_2^+$, $ReCl_2^+$, $ReNCl^+$, $ReCl^+$, ReN^+ sowie Re^+. Auch beobachtet man wieder ein Bruchstück $ReNCl_4^+$ von sehr geringer Intensität. Die bei Schubstangentemperaturen oberhalb von 270°C erhaltenen Spektren zeigen jedoch schon deutliche Zersetzungserscheinungen der Substanz an. Dies konnte auch durch

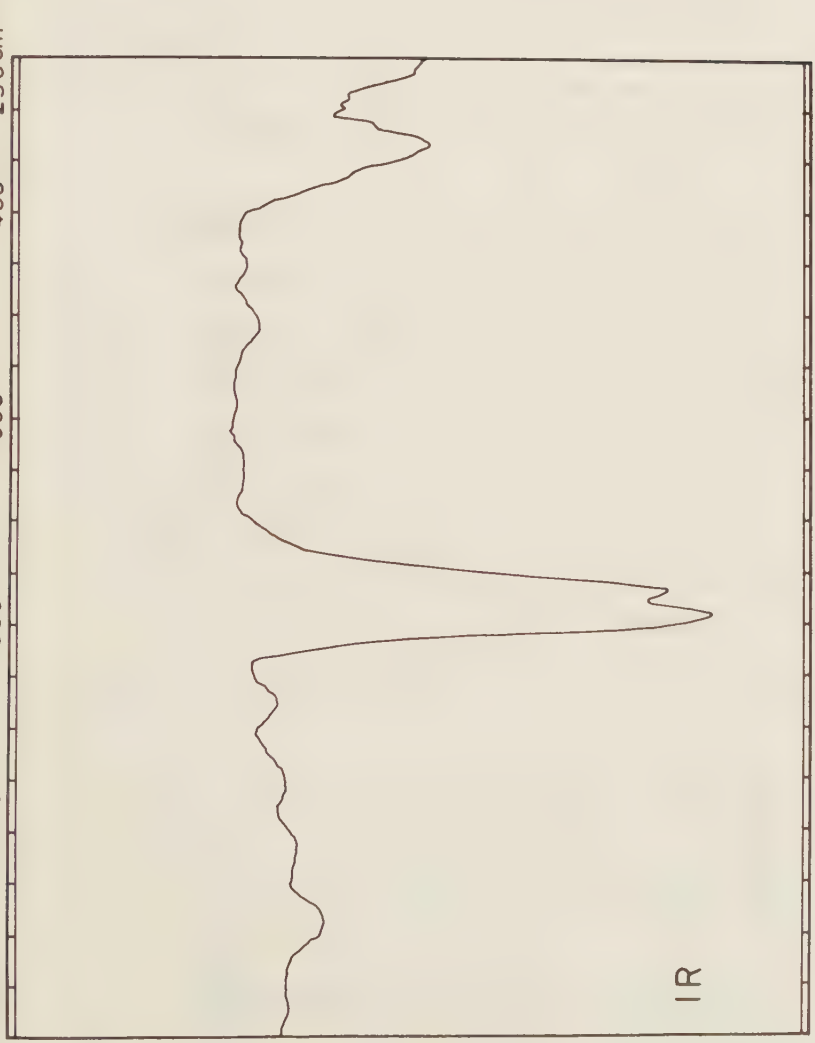


Abb.9 Ultrarotspektrum einer aus $ReCl_5$ und NCl_3 hergestellten $ReNCl_3$-Probe in Tetrachlorkohlenstoff-Suspension

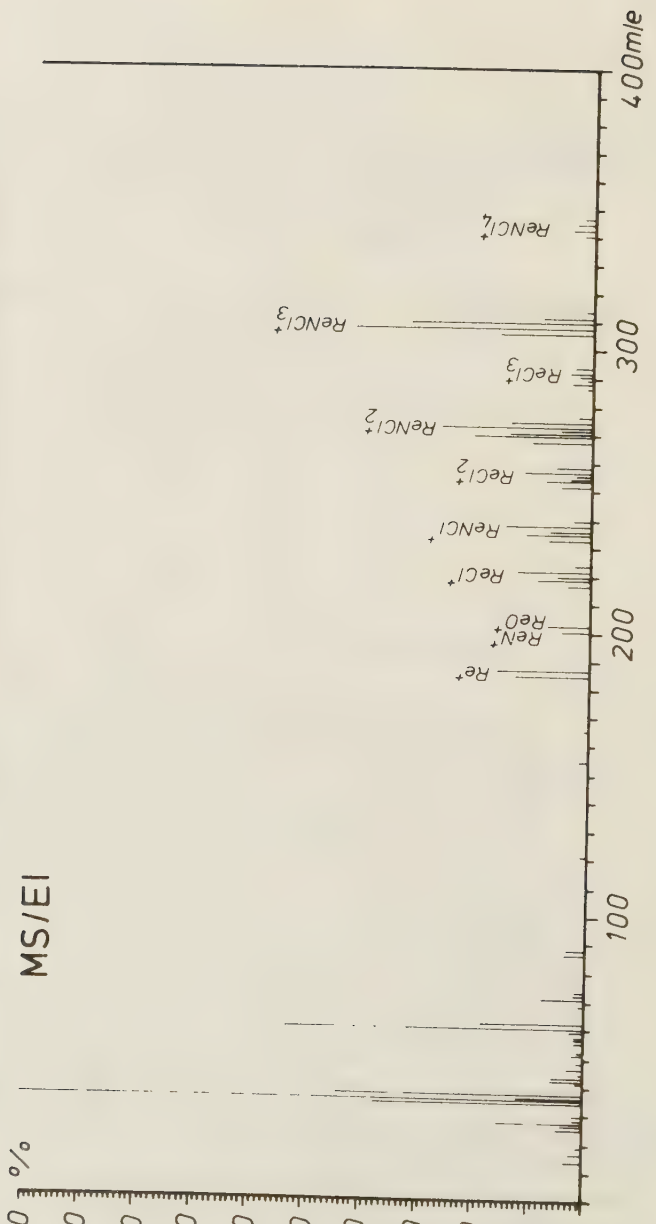


Abb.10 Massenspektrum des $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und NCl_3

Tempern der Substanz im Hochvakuum bei 320°C gezeigt werden.
Die Reaktion des $ReCl_5$ mit NCl_3 liefert für präparative Zwecke auf schnelle Weise größere Mengen Substanz, so daß dieses Verfahren der im Kapitel 1.1 beschriebenen Synthese aus $ReCl_5$ und ClN_3 vorzuziehen ist, sofern nicht Wert auf hohe Reinheit der Substanz gelegt wird.

2.3 Die Darstellung von Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorid, $ReNCl_4$

Nachdem in Massenspektren und zahlreichen Chlorid-Analysen Hinweise für die Existenz eines noch unbekannten $ReNCl_4$ auftraten, galt es nun, durch Variation der Reaktionsbedingungen diese Verbindung in präparativen Mengen herzustellen. Führt man die im Kapitel 2.1 beschriebene Reaktion des Rheniumpentachlorids mit NCl_3 nicht bei 50 - 60°C, sondern durch vorsichtiges Auftropfen der CCl_4/NCl_3-Lösung auf festes, frisch sublimiertes $ReCl_5$ bei Eisbadtemperatur durch, so färbt sich der Kolbeninhalt unter mäßigem Aufschäumen dunkelbraun. Nach Rühren über Nacht wird das Lösungsmittel und eventuell noch unumgesetztes NCl_3 im Vakuum abgezogen (Schutzscheibe). Die gut getrocknete, braunschwarze Substanz wird nun im Hochvakuum sublimiert. Um eventuell entstandene Oxidchloride zu entfernen, wird der Kühlfinger erst ab 100°C mit einem Kühlmittel (-25°C) betrieben. Zwischen 100 und 150°C erhält man bronzefarbene, metallisch glänzende Nadeln als Sublimat, während eine tiefschwarze, amorphe Substanz im Sublimationskolben zurückbleibt, die als $ReNCl_3$ identifiziert werden konnte.
Das Sublimat ist stark hygroskopisch und zersetzt sich im geschlossenen Rohr bei 170°C irreversibel unter Chlorabspaltung und $ReNCl_3$-Bildung. Zur Steigerung der Ausbeute kann die Sublimation durch Eintauchen des Kolbens in ein auf 150°C vorgeheiztes Oelbad erfolgen, da durch zu langsames Sublimieren ein großer Rückstand an $ReNCl_3$ verbleibt. Die quantitative Analyse bestätigt die

Zusammensetzung $ReNCl_4$.

2.4 Das Massenspektrum des $ReNCl_4$

Die Aufnahme des Massenspektrums durch Elektronenstoßionisation (E I) (70 eV; Schubstangentemperatur: 50°C) lieferte kein zufriedenstellendes Ergebnis, wie aus der Abb. 10 zu ersehen ist. Die Substanz spaltet unter den Bedingungen des Massenspektrometers sofort Chlor ab und läßt eine Beobachtung des Molekülionenpeaks nur mit geringer Intensität zu. Das stärkste Signal ist bei m/e = 304 zu finden, welches einem $ReNCl_3^+$-Bruchstück entspricht. Außerdem treten noch folgende Abbauprodukte auf: $ReNCl_2^+$, $ReNCl^+$, ReN^+ sowie $ReCl_3^+$, $ReCl_2^+$ und $ReCl^+$. Die Beobachtung des Molekülionenpeaks hoher Intensität ließ erst ein durch Feldionisation (F I) aufgenommenes Massenspektrum (70 eV) zu (Abb. 12). Neben dem stärksten Signal bei m/e = 343, welches eindeutig einem $ReNCl_4^+$-Fragment zuzordnen ist, treten noch Peaks für $ReNCl_3^+$ und $ReNCl_2^+$ auf. Da das Einbringen der Probe nicht unter inerten Bedingungen geschehen konnte, ist es unvermeidlich, daß ein Signal für ReO^+ bei m/e = 203 sowie ein z. Z. nicht deutbarer Peak bei m/e = 284 auftritt.

2.5 Die magnetische Messung des $ReNCl_4$:

Die magnetische Messung ergibt eine Molsuszeptibilität von $\chi_{Mol} = 2{,}33 \cdot 10^{-5}$. Nach der Formel $\mu_{eff} = 2{,}828\sqrt{\chi_{Mol} \cdot T}$ errechnet sich bei einer Temperatur von 293 K das effektive magnetische Moment zu $\mu_{eff(293)} = 0{,}23$ B.M. Magnetische Momente dieser Größenordnung sind typisch für Verbindungen des Rhenium VII [17].
Aus diesen Messungen geht hervor, daß es sich um eine diamagnetische Substanz handelt. Aus dem gefundenen Wert ist zu folgern, daß $ReNCl_4$ das erste reine Nitridchlorid des Rheniums in der Oxidationsstufe +VII darstellt.

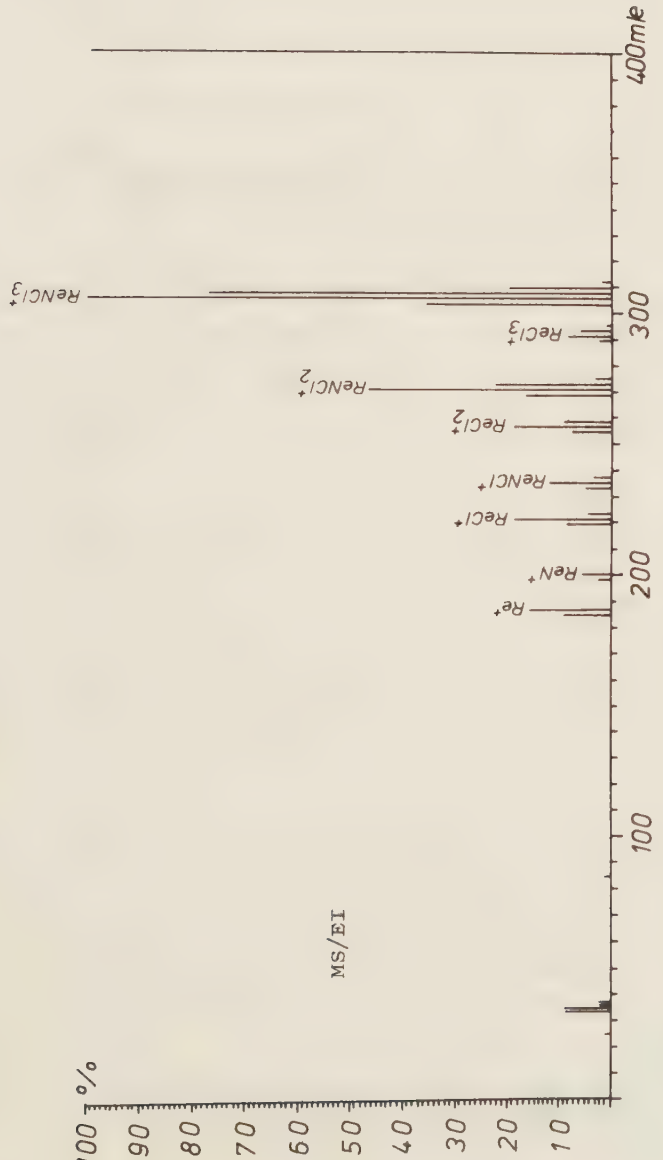


Abb.11 Massenspektrum des $ReNCl_4$ (Elektronenstoßionisation)

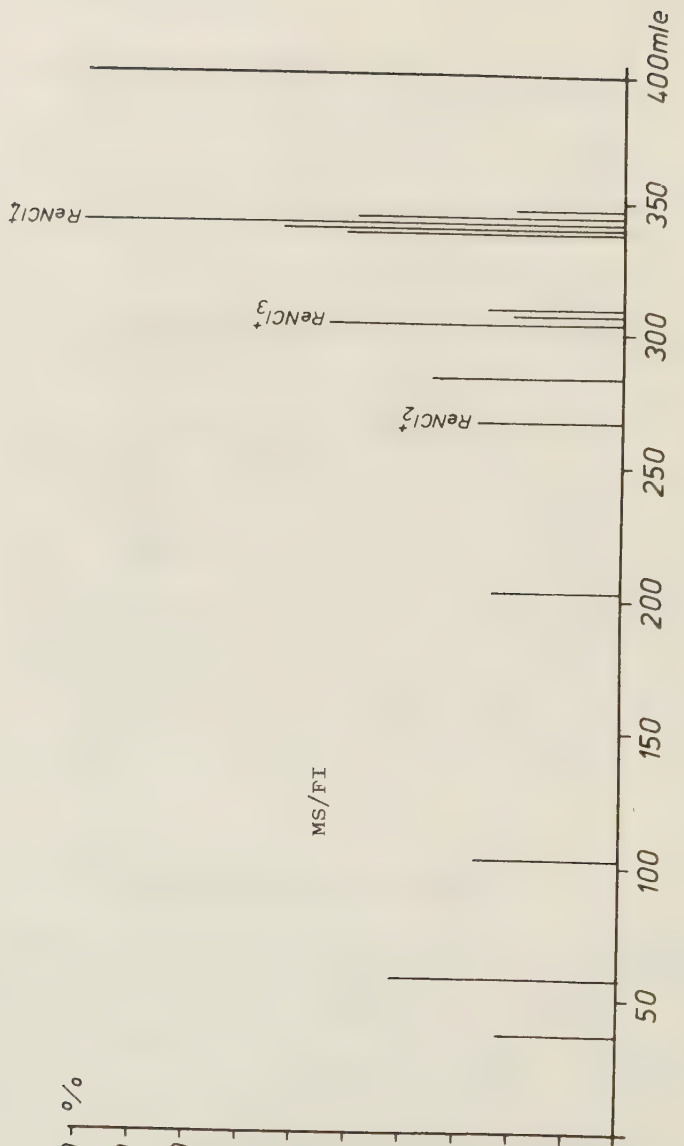


Abb.12 Massenspektrum des $ReNCl_4$ (Feldionisation)

Daneben ist nur noch das Nitridoperrhenatanion $(NReO_3)^{--}$ [18] als Nitrido-Oxo-Verbindung des siebenwertigen Rheniums bekannt.

2.6 Eigenschaften des $ReNCl_4$:

$ReNCl_4$ löst sich nur wenig mit leicht rosa Farbe in Tetrachlorkohlenstoff, jedoch treten schon nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen auf. In Aether und Benzol ist $ReNCl_4$ kaum löslich, so daß eine Molmassenbestimmung nur in $POCl_3$, dem einzigen bisher bekannten Lösungsmittel, in dem das Nitridchlorid in kurzer Zeit mit dunkelroter Farbe aufgelöst wird, erfolgen konnte.
Die Molmassenbestimmung wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Phosphoroxidchlorid durchgeführt.
Es wurden in drei Messungen die Molmassen 328, 342 und 365 gefunden. Die reale Molmasse berechnet sich zu 342. Aus den kryoskopischen Messungen kann gefolgert werden, daß Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorid im Lösungsmittel $POCl_3$ monomer vorliegt. Dieser Befund sagt nichts über die Struktur des $ReNCl_4$ in festem Zustand aus. Außerdem muß auf die später beschriebenen Verbindungen des $ReNCl_4$ mit $POCl_3$ hingewiesen werden, die das Ergebnis eventuell stören können.

$ReNCl_4$ läßt sich weder im Hochvakuum noch im Chlorstrom rückstandsfrei sublimieren. Die Hochvakuumssublimation liefert bei dynamischem Vakuum zwar ein analysenreines Produkt, doch sind die Kristalle wegen sehr starker Verwachsungen für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet. Ebenso unbrauchbar für diesen Zweck sind die Kristalle, die im Chlorstrom an den Kühlfinger sublimieren. Eine Sublimation im Chlorstrom erfolgt ab ca. 130°C in einer Apparatur (Abb. 26), die es ermöglicht, einen Strom trockenen Chlors direkt auf die Substanz zu leiten.

2.7 Darstellung von Einkristallen des Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids:

Da das beschriebene Verfahren zur Darstellung von krist. $ReNCl_4$ keine für die Kristallstrukturanalyse brauchbaren Kristalle liefern, wurde frisch sublimiertes $ReNCl_4$ in eine sorgfältig ausgeheizte und getrocknete Ampulle unter N_2 eingefüllt und anschließend im Hochvakuum abgeschmolzen. Die Ampulle wird nun innerhalb einer Stunde auf 95°C erhitzt. Anschließend steigert man die Temperatur des Oelbades sehr langsam auf 110°C (Dauer 4 - 5 Stunden). Oberhalb des Oelbadspiegels scheiden sich bronzefarbene, metallisch glänzende $ReNCl_4$-Einkristalle ab.

2.8 Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_4$

Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_4$ ließ sich am besten in einer CCl_4-Einbettung registrieren. Man beobachtet im Bereich der Uebergangsmetall-Stickstoff-Dreifachbindungen mehrere starke Absorptionen: Ein Dublett bei 1019/1001 cm^{-1} sowie eine Bande bei 955 cm^{-1}. Daraus ist zu schließen, daß $ReNCl_4$ vermutlich eine dem isoelektronischen $WOCl_4$ ähnliche Kolumnarstruktur aufweist [19]. Die Rheniumatome sind darin über alternierend lange Re≡N-Re-Brücken verknüpft. Auf diese Weise erreicht das Rhenium die Koordinationszahl 6. Es ist zu vermuten, daß die Cl-Atome keine tetragonale Ebene bilden, sondern wegen der π-Bindung zwischen Rhenium und Stickstoff abgewinkelt sind. Eine solche Anordnung ergibt eine lokale C_{4v}-Symmetrie und steht in Uebereinstimmung mit der leichten Flüchtigkeit des Präparats, die durch Verdampfen monomerer $ReNCl_4$-Moleküle verstanden werden kann.
Im Gebiet der Rhenium-Chlor-Valenzschwingungen werden Banden bei 392, 382, 358, 350 und 345 cm^{-1} beobachtet. Genaue Zuordnungen sind zur Zeit noch nicht zu treffen, da die Kristallstrukturanalyse noch in Arbeit ist. Erste Erkenntnisse weisen hier auf eine dem $WOCl_4$ ähnliche Kolumnarstruktur hin.

Tabelle 5 : Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_4$ in CCl_4

cm^{-1}	Int.	Zuordnung
1019	st	
1001	st	νRe≡N
955	st	
392	st	
382	st	νRe-Cl
350	st	
345	st	

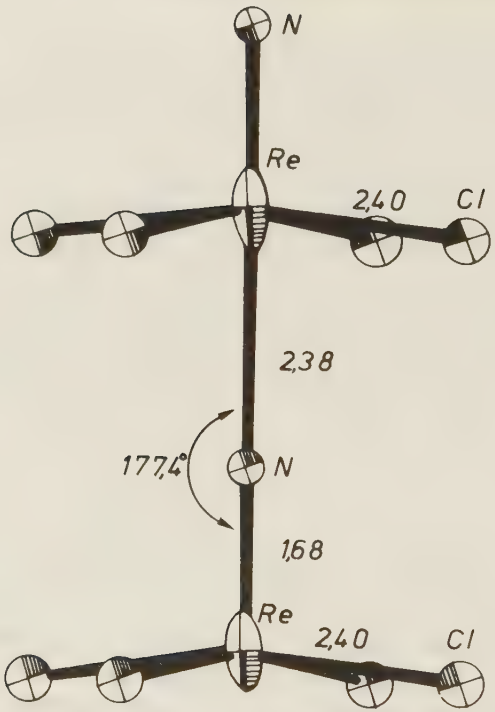


Abb.12 a: Vorläufige Struktur des Rhenium(VII)-Nitrid-tetrachlorids, $ReNCl_4$

Die Abbildung 12a zeigt das Strukturbild des $ReNCl_4$ nach Berechnungen und Messungen von I.Walker und J.Strähle, Tübingen. Es ist ein Ausschnitt aus der -Re-N-Re-Kette dargestellt.

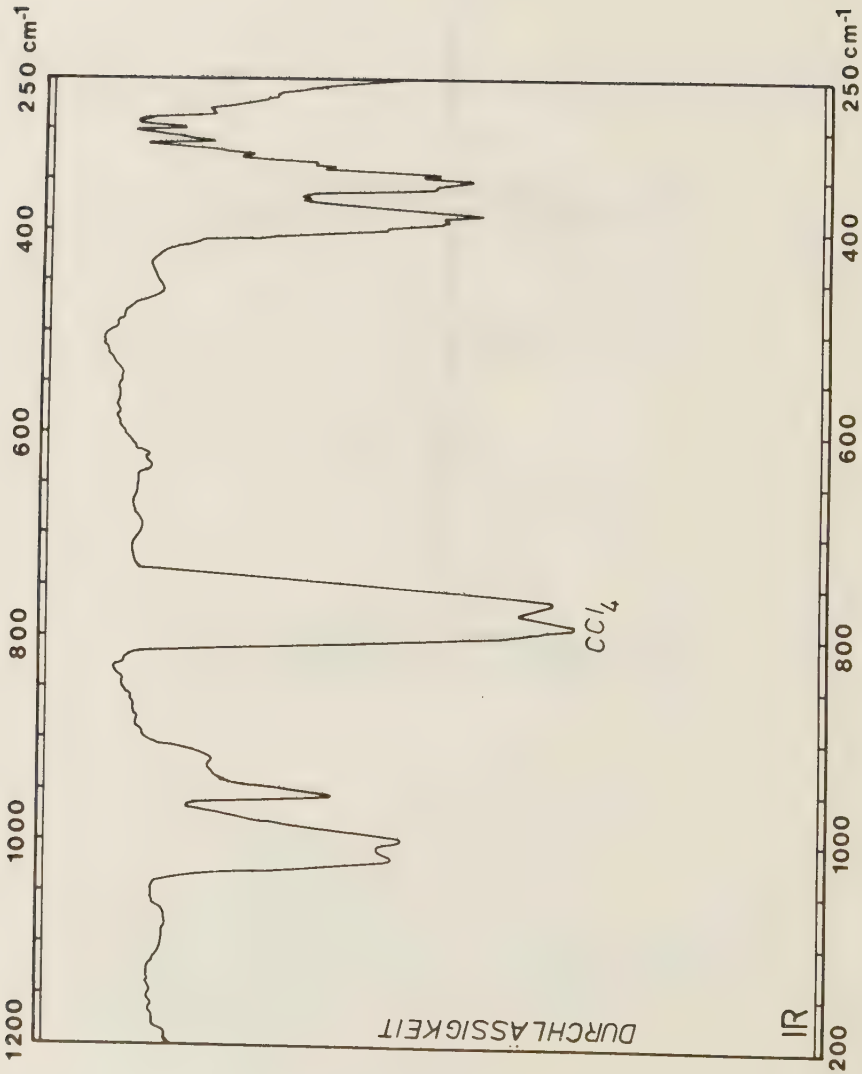


Abb.13 Ultrarotspektrum des $ReNCl_4$ (CCl_4-Suspension)

2.9
Darstellung von kristallinem $ReNCl_3$ aus $ReNCl_4$

Wird Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorid, $ReNCl_4$, nur sehr langsam im Chlorstrom bis 180°C erhitzt, so zersetzt sich die Substanz unter Chlorabspaltung und Bildung von kristallinem Rhenium(VI)-Nitridtrichlorid:

$$ReNCl_4 \xrightarrow{180^\circ} ReNCl_3 + 1/2\ Cl_2 \qquad (21)$$

Dieses Verfahren stellt die bisher einzige Möglichkeit zur Herstellung des kristallinen $ReNCl_3$ dar, da alle anderen Verfahren amorphe Substanz liefern. Das entstandene $ReNCl_3$ wurde durch quantitative Analysen und Massenspektrum untersucht. Eine IR-Aufnahme war wegen der Schwarzfärbung und der Unverreibbarkeit mit Nujol nicht möglich.

2.10
Massenspektrum des krist. $ReNCl_3$

Das Massenspektrum (Abb.14) zeigt die Fragmente $ReNCl_3^+$, $ReNCl_2^+$, $ReCl_2^+$, $ReNCl^+$, $ReCl^+$ und ReN^+, die als typisch für $ReNCl_3$ angesehen werden müssen. Die Zersetzung des $ReNCl_4$ zu $ReNCl_3$ im Chlorstrom läßt sich sehr gut beobachten, da sich die vorher bronzefarbigen, metallisch glänzenden Kristalle des $ReNCl_4$ allmählich tiefschwarz färben, wobei das makroskopische Aussehen der Kristalle nicht verändert wird.

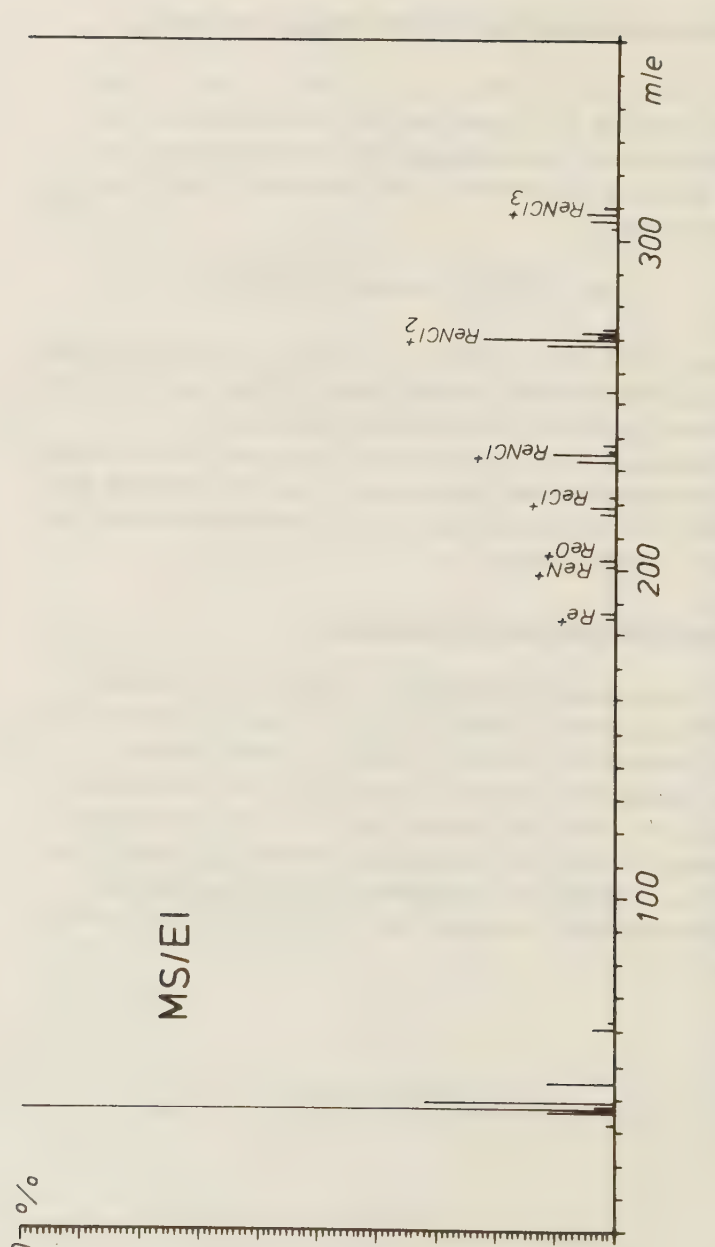


Abb.14 Massenspektrum des kristallinen $ReNCl_3$

3. Darstellung und Eigenschaften von Komplexen des $ReNCl_3$ und des $ReNCl_4$

Um die Komplexbildungsreaktionen von $ReNCl_3$ und $ReNCl_4$ näher zu studieren, sind Umsetzungen mit Phosphoroxidchlorid, $POCl_3$, Tetramethylammoniumchlorid, $[(CH_3)_4N]^+Cl^-$ und Tetraphenylarsoniumchlorid, $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$ durchgeführt worden. Da für $ReNCl_3$ außer $POCl_3$, in dem es sich nur sehr wenig mit tiefdunkelroter Farbe löst, keine Lösungsmittel gefunden wurden, beschränken sich alle Versuche auf Reaktionen des Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids.

3.1 Die Reaktion von $ReNCl_4$ mit $POCl_3$ in der Gasphase:

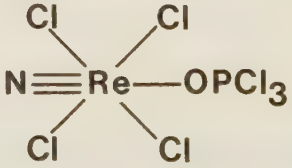
Durch Einwirkung von gasförmigem $POCl_3$ auf feinpulvriges, frisch sublimiertes $ReNCl_4$ erhält man innerhalb eines Tages unter Vakuumbedingungen (Vakuumbrücke) eine rotbraune, sehr hygroskopische und leicht zersetzliche, mikrokristalline Substanz, deren quantitative Analyse einen Komplex der Zusammensetzung $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ ergibt. Auch durch Wägung konnte festgestellt werden, daß es sich um einen 1:1-Komplex handeln muß. Der Versuch gelingt nicht mit grobkristallinem $ReNCl_4$. Eine thermische Belastung des Präparates führt schon nach geringer Temperaturerhöhung zu Zersetzungserscheinungen.

Tabelle 6: Ultrarotspektrum des $ReNCl_4 \cdot POCl_3$

IR cm^{-1}	Int.	Zuordn.
1296	m	νP=O (nicht koordiniert)
1290	m	" "
1252	sst	νP=O (Fermi-Resonanz mit 2x621)
1215	sst	
1068	sst	$\nu Re{\equiv}N(A_1)$
635	Sch	
621	sst	$\nu_{as}PCl_3$
595	sst	
530	s	$\delta Re{\equiv}N$?
495	m	$\nu_s PCl_3$
444	s	
409	m	δPO
368	sst	$\nu_{as}ReCl_4(E)$
340	m-st	$\nu_s ReCl_4(A_1)$

3.2 Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_4 \cdot POCl_3$: (Tab.6)

Im Gegensatz zum IR-Spektrum des reinen $ReNCl_4$ beobachtet man für den Komplex $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ nur eine Re ≡ N-Valenzschwingung bei 1068 cm^{-1}, die einer endständigen Re ≡ N-Gruppe mit einer Re ≡ N-Dreifachbindung entspricht. Durch Annahme einer oktaedrischen Koordination und unter Berücksichtigung des trans-Effektes ist für den $ReNCl_4 \cdot POCl_3$-Solvat-Komplex folgende Struktur denkbar:



Einer solchen Struktur kommt die Punktgruppe C_{4v} zu, die durch die Symmetrieelemente C_{4z}, σ_y, σ_x, $2\sigma_d$ gekennzeichnet ist.

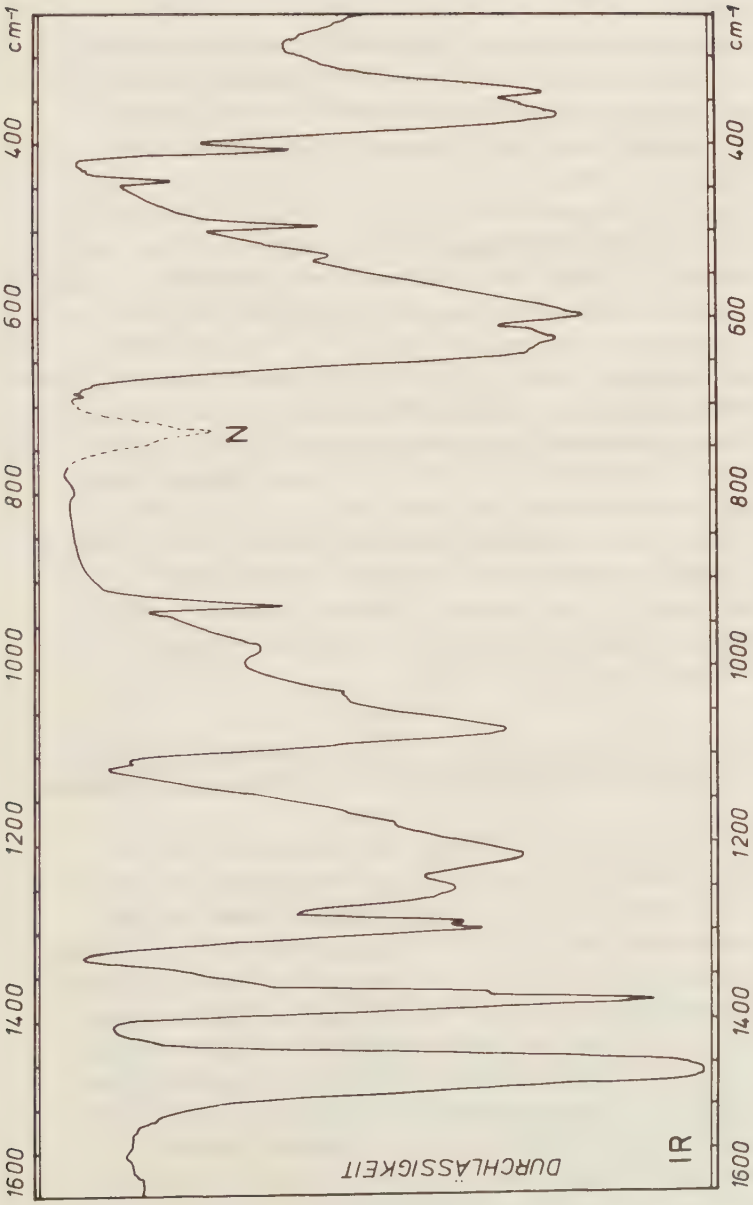


Abb. 15 Ultrarotspektrum des $ReNCl_4 \cdot POCl_3$-Solvats (in Nujol)

Die P = O-Valenzschwingung wird als Dublett bei 1252/1215 cm^{-1} beobachtet. Dieser Befund kann als Fermi-Resonanz mit der asymmetrischen PCl_3-Valenzschwingung bei 621 cm^{-1} gedeutet werden. Gegenüber nichtgebundenem Phosphoroxidchlorid tritt dabei eine langwellige Verschiebung auf [20]. Die Verreibung mit Nujol ergibt auch für eine im Hochvakuum lange getrocknete Probe eine P - O-Valenzschwingung von nichtkoordiniertem $POCl_3$ (1296, 1290 cm^{-1}). Diese Beobachtung deutet auf die leichte Zersetzlichkeit der Substanz in Nujolverreibungen hin. Guest und Lock [12], die für das sublimierbare $ReOCl_4 \cdot POCl_3$ eine entsprechende Struktur angeben, finden für die Re = O-Valenzschwingungsbande eine Absorption bei 1020 cm^{-1}. Die Re = O-Valenz ist aufgrund ihrer etwas geringeren Bindungsordnung entsprechend langwellig verschoben. Der Re-Cl-Bereich, der für die Punktgruppe C_{4v} eine symmetrische und eine asymmetrische Schwingung in den Rassen A_1 und E aufweist, wird durch ν_{as} = 368 cm^{-1} und ν_s = 340 cm^{-1} gekennzeichnet. (Abb. 15)

3.3 Die Reaktion von Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorid, $ReNCl_4$ mit flüssigem Phosphoroxidchlorid, $POCl_3$:

Löst man durch Sublimation gereinigtes $ReNCl_4$ in frisch destilliertem $POCl_3$, so bildet sich sofort eine rote Lösung, die schon nach kurzem Rühren keinen Bodenkörper mehr enthält. $POCl_3$ zeigt sich als bisher einziges Lösungsmittel, in dem $ReNCl_4$ rückstandsfrei gelöst wird. Aus einer konzentrierten Lösung erhält man nach Stehen im Kühlschrank bei + 5°C über Nacht tiefdunkelrote Kristalle, die von der überstehenden Lösung auf einer G-3-Umkehrfritte abfiltriert und anschließend im Hochvakuum getrocknet werden. Die charakteristische Färbung der Kristalle ist häufig erst bei Beleuchtung im Durchlicht zu sehen. Größere Kristallmengen erscheinen in der Aufsicht schwarz.

Die abfiltrierte tiefrote Lösung kann zur Herstellung weiterer Kristalle im Kühlschrank aufbewahrt werden. Aus den Analysenwerten geht hervor, daß es sich um $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ handelt.

$$ReNCl_4 + POCl_3 \longrightarrow ReNCl_3 \cdot POCl_3 + 1/2\ Cl_2 \quad (22)$$

Man hat Grund zur Annahme, daß zunächst $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ gebildet wird, welches unter Lösungsmitteleinfluß Chlor abspaltet und $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ als zwar stark hygroskopisches, jedoch ziemlich stabiles Produkt entstehen läßt.
$ReNCl_3 \cdot POCl_3$ direkt aus $ReNCl_3$ zu synthetisieren, schlug wegen der schlechten Löslichkeit des $ReNCl_3$ in $POCl_3$ fehl, obwohl leichte Rotfärbung der Lösungen beobachtet werden konnte.

Tabelle 7: IR-Spektrum des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$

IR cm^{-1}	Int.	Rasse
1296	m	νP=O [nicht koordiniert]
1290	m	
1252	m	νP=O (Fermi-Resonanz mit 2x 625)
1215	sst	
1071	sst	νRe≡N
635	Sch	
625	sst	$\nu_{as}PCl_3$
595	sst	
530	s	δRe≡N?
495	s	$\nu_s PCl_3$
405	m	δPO
368	sst	ν_{as}ReCl
341	sst	ν_sReCl

3.4 Das Ultrarotspektrum von $ReNCl_3 \cdot POCl_3$

Das Ultrarotspektrum des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ (Zuordnungen in Tabelle 7) weist ähnliche Verhältnisse auf, wie sie in den tetrameren Species $[WNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ [21] und $[MoNCl_3 \cdot POCl_3]_4$ [22] gefunden werden. Erste Erkenntnisse der zur Zeit noch in Arbeit befindlichen Kristallstrukturanalyse deuten auf eine tetramere Struktur des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ hin [Abb.15a, Abb.16].

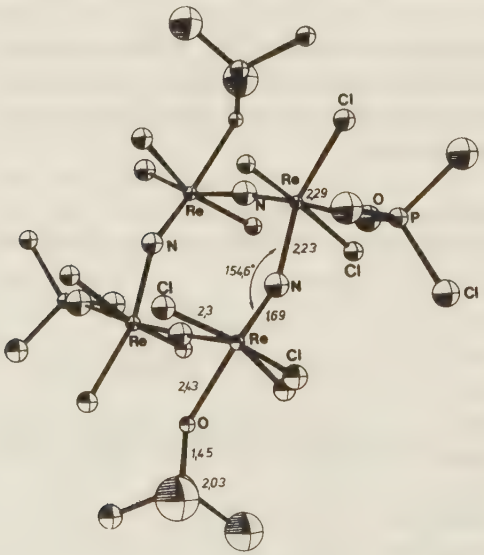


Abb.15a: Vorläufiges Strukturbild des $[ReNCl_3 \cdot POCl_3]_4$

Das in Abb.15a dargestellte Strukturbild zeigt das vorläufige Ergebnis einer von I.Walker und J.Strähle, Tübingen, durchgeführten Röntgenstrukturanalyse des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$. Es ist eine tetramere Einheit der Elementarzelle dargestellt.

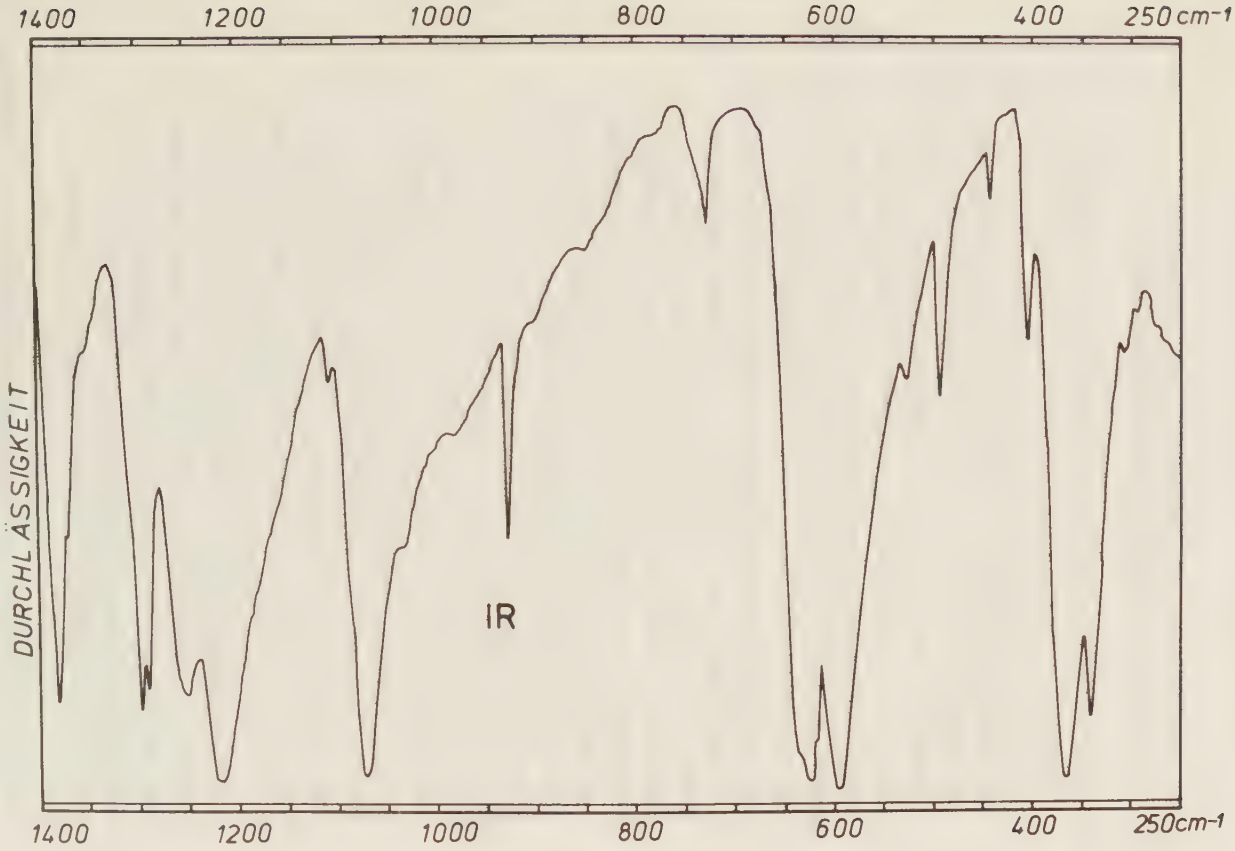


Abb. 16 Ultrarotspektrum des $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ (in Nujol)

3.5 Reaktionen des Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids, $ReNCl_4$ mit $[(CH_3)_4N]^+Cl^-$

Wie aus den Umsetzungen des $ReNCl_4$ mit $POCl_3$ hervorgeht, ist außer CCl_4, in dem sich $ReNCl_4$ aber nicht unzersetzt löst, nur $POCl_3$ imstande, als Lösungsmittel für weitere Komplexbildungsreaktionen zu dienen. Werden äquimolare Mengen sorgfältig im Hochvakuum getrocknetes Tetramethylammoniumchlorid, $[(CH_3)_4N]^+Cl^-$ mit $ReNCl_4$ in einem Stickstoffkolben tropfenweise mit Phosphoroxidchlorid unter Rühren versetzt, so ist sofort eine Rotfärbung des Kolbeninhalts zu beobachten. Nach etwa einer Stunde schlägt die Farbe nach hellbraun um. Nach mehrtägigem starkem Rühren und Schütteln des Kolbens ist keine feste Substanz mehr sichtbar. Durch Spülen mit Stickstoff färbt sich die Lösung sofort tiefdunkelgrün. Diese Beobachtung gab Anlaß, den Farbumschlag von hellbraun nach dunkelgrün zu erklären. Doch auch Versuche, die unter besonders sorgfältigen Trocknungsbedingungen durchgeführt wurden, zeigten dieses Phänomen. Wahrscheinlich reicht Feuchtigkeit in katalytischen Mengen aus, um diese Farbänderung herbeizuführen. Die Lösung wird fast ohne Rückstand über eine G-3-Umkehrfritte filtriert, im Vakuum auf die Hälfte des anfänglichen Volumens eingeengt und bei + 5°C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach einigen Tagen fallen aus der Lösung hellgelbe, nadelförmige Kristalle aus. Um keine Substanzverluste zu bekommen, wird in einer G-3-Kühl-Umkehrfritte bei + 5°C filtriert, mit wenig gekühltem Dichlormethan gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Substanz ist kaum hygroskopisch, wird jedoch aus präparativen Gründen unter Stickstoff aufbewahrt.

Nach den gefundenen Analysenwerten ist $[(CH_3)_4N]^+[ReNCl_4]^-$ entstanden, so daß nach der Reaktionsgleichung

auch noch eine Chlorabspaltung stattgefunden haben muß:

$$(CH_3)_4NCl + ReNCl_4 \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+[ReNCl_4]^- + 1/2\ Cl_2 \quad (23)$$

Es gelang nicht, ein bisher unbekanntes $ReNCl_5^-$-Anion zu synthetisieren. Ein von N.P. Johnson [23] hergestelltes $ReNCl_5^{2-}$-Anion ist mit dem gesuchten $ReNCl_5^-$-Anion wegen der unterschiedlichen Oxidationsstufen des Rheniums nicht identisch. Das $ReNCl_5^{2-}$-Ion würde den $MoNCl_5^{2-}$- und $WNCl_5^{2-}$-Anionen entsprechen [7].

3.6 Die Reaktion des Rhenium(VII)-Nitridtetrachlorids, $ReNCl_4$ mit Tetraphenylarsoniumchlorid, $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$

Um eine noch größere stabilisierende Wirkung auf das Anion $ReNCl_4^-$ auszuüben, wurde anstelle des Tetramethylammoniumsalzes das Tetraphenylarsoniumchlorid, $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$ eingesetzt.
Aequimolare Mengen von gut getrocknetem $[(C_6H_5)_4As]^+Cl^-$ mit frisch sublimiertem $ReNCl_4$ wurden in wenig Phosphoroxidchlorid gerührt. Schon nach kurzer Zeit beobachtet man eine Reaktion, die sich durch Gelbfärbung des Kolbeninhalts und leichte Erwärmung äußert. Nach Rühren über Nacht erhält man durch Abfritten von einer dunkelgrünen Lösung und mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum eine hellgelbe, feinpulvrige Substanz, die sich als erstaunlich luftstabil erweist. Proben, die ca. 1 Woche der Luft ausgesetzt waren, zeigen nicht die geringsten Zersetzungserscheinungen. Auch Kontrollen durch IR-Spektren erbrachten keinen Unterschied zu unter N_2 aufbewahrter Substanz. Durch Stehenlassen der nach dem Filtrieren erhaltenen dunkelgrünen Lösung bei 5^oC erhält man in wenigen Tagen hellbraune Einkristalle, die sich in ihrer analytischen Zusammensetzung von dem zuerst erhaltenen hellgelben Pulver nicht unterscheiden. Das IR-Spektrum zeigt ebenfalls Uebereinstimmung von pulvriger Substanz mit den Kristallen.

Die Analysenwerte lassen auf folgende Formel schließen: $[(C_6H_5)_4As]^+[ReNCl_4]^-$. Gemäß der Reaktion mit Tetramethylammoniumchlorid ist folgende Reaktionsgleichung zu formulieren:

$$[(C_6H_5)_4As]^+Cl^- + ReNCl_4 \longrightarrow [(C_6H_5)_4As]^+[ReNCl_4]^- + 1/2\ Cl_2 \qquad (24)$$

Es hat auch in dieser Reaktion eine Chlorabspaltung unter Bildung des $ReNCl_4^-$-Anions stattgefunden. Eine Verbindung gleicher Zusammensetzung wird von N.P. Johnson [24] genannt. Es sind jedoch nur wenige Angaben über Herstellung, Aussehen, Analysenergebnisse und Spektren beschrieben, so daß es gerechtfertigt ist, die Substanz im Rahmen dieser Arbeit zu beschreiben, zumal die Synthese über das bisher noch unbekannte $ReNCl_4$ abläuft.
Da sowohl durch Reaktion des Tetramethylammoniumchlorids mit $ReNCl_4$ als auch mit Tetraphenylarsoniumchlorid das gleiche Anion $ReNCl_4^-$ entstanden ist, soll die Diskussion gemeinsam erfolgen.

3.7 Das $ReNCl_4^-$-Anion: Ultrarotspektrum und Strukturvorschlag

Sowohl Tetramethylammoniumchlorid als auch Tetraphenylarsoniumchlorid liefern bei der Reaktion mit $ReNCl_4$ im Lösungsmittel $POCl_3$ unter Chlorabspaltung das $ReNCl_4^-$-Ion:

$$ReNCl_4 + [CH_3]_4NCl \longrightarrow [(CH_3)_4N]^+[ReNCl_4] + 1/2Cl_2 \quad (25)$$

$$ReNCl_4 + [C_6H_5]_4AsCl \longrightarrow [C_6H_5)_4As]^+[ReNCl_4]^- + 1/2Cl_2 \quad (26)$$

Da die Kristallstrukturen beider Komplexe zur Zeit noch nicht aufgeklärt sind, muß sich die Interpretation auf die ultrarotspektroskopischen Daten beschränken. Für ein $MNCl_4^-$-Anion sind folgende Punktgruppen in Erwägung zu ziehen:

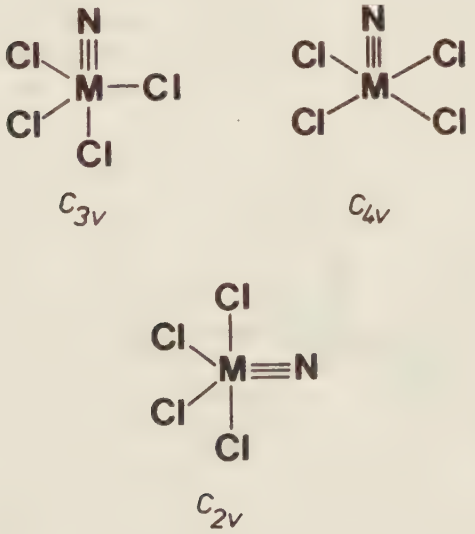


Abb.17 Strukturmöglichkeiten für ein $MNCl_4^-$-Anion

Neben den in der Abb. 17 gezeigten Strukturmöglichkeiten für ein $MNCl_4^-$-Anion sind jedoch auch Brückenfunktionen des Nitridoliganden in einigen Verbindungen gefunden worden. Als Beispiele mögen $[MoNCl_3]_4$ [25] und $(Cl_4)W{\equiv}N\text{-}C_2Cl_5$ [26,27] dienen.

Für Species mit terminal auftretenden Nitridoliganden findet man in trans-Stellung zur Metall-Stickstoff-dreifachbindung recht große M-L-Bindungslängen. In dem fünffach koordinierten Rheniumkomplex $ReNCl_2(PPh_3)_2$ (8) bleibt die Trans-Position sogar frei.

Von K. Dehnicke und W. Kolitsch [28] werden Nitridokomplexe des Molybdäns und Wolframs mit vier Halogenoliganden beschrieben, die dem Typ $MNCl_4^-$ entsprechen. Da die zur π-Bindung trans-ständige Position koordinationschemisch ungünstig ist, kommt für diese Anionen nur die Symmetrie C_{4v} in Betracht. Eine von B. Knopp, K.P. Lörcher und J. Strähle durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab für den Komplex $[(C_6H_5)_4As][MoNCl_4]$ die für das Anion $MoNCl_4^-$ zu erwartende C_{4v}-Symmetrie. Die Struktur zeigt eine quadratische Pyramide, in der die Cl-Atome die Basis bilden. [Abb. 18] [29]

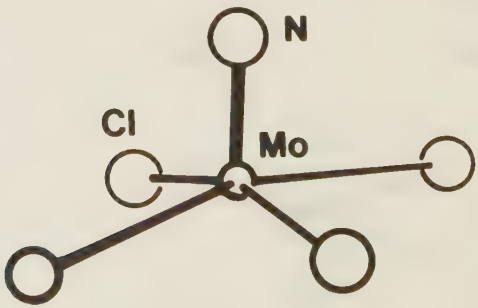


Abb. 18 : Struktur des $MoNCl_4^-$-Anions

Das Molybdän-Atom erhebt sich von der Pyramidenbasis um 47 pm. Für den Mo-N-Abstand wurden 166 pm gefunden. Abstände dieser Größenordnung entsprechen Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen, wie sie z. B. im $MoNCl_3$ [25]

und in den Anionen $[OsNCl_4]^-$ [30] und $[RuNCl_4]^-$ [31] gefunden wurden. Für das Anion $ReNCl_4^-$ kann man daher mit gutem Grund ähnliche Verhältnisse annehmen und die Symmetrie C_{4v} zu Grunde legen.

Nach Fertigstellung der Experimente zu dieser Arbeit wurde über die Kristallstruktur von $[AsPh_4]_2^+ [Re{\equiv}N(NCS)_5]^{2-}$ berichtet [32]. Auch in diesem Anion liegt eine terminale ReN-Gruppe und C_{4v}-Symmetrie für das $Re{\equiv}N(N_5)$-Gerüst vor.

Ein Vergleich der Metall-Stickstoff und Metall-Chlor-Bindungslängen der isostrukturellen, anionischen Komplexe $OsNCl_4^-$, $MoNCl_4^-$ und $RuNCl_4^-$ soll in der folgenden Tabelle wiedergegeben werden:

Tabelle 8 :

$MoNCl_4^-$ [29]	$OsNCl_4^-$ [30]	$RuNCl_4^-$ [31]
Mo≡N 166 pm	Os≡N 160 pm	Ru≡N 157 pm
Mo-Cl 234,5 pm	Os-Cl 231 pm	Ru-Cl 231 pm

Für die C_{4v}-Symmetrie des $ReNCl_4^-$-Anions sind im IR-Spektrum zwei $ReCl_4$-Valenzschwingungen in den Rassen A_1 und E, sowie eine N-Re-Cl-Deformationsschwingung der Rasse E zu erwarten. Man findet jedoch für den Re-Cl-Bindungsbereich eine größere Zahl von Absorptionen, die wohl durch Störungen des kristallinen Zustandes hervorgerufen werden. Die neben den Schultern bei 358, 350, 330, 325 und 310 cm^{-1} beobachteten stärksten Banden bei 341 und 280 cm^{-1} für die Verbindung $NMe_4[ReNCl_4]$ können den beiden Re-Cl-Valenzschwingungen zugeordnet werden. In $AsPhe_4[ReNCl_4]$ findet man nur eine starke Absorption bei 345 cm^{-1} neben einigen Schultern. Der Re-Cl-Bereich ist hier wahrscheinlich nicht vollständig aufgelöst worden. Die Metall-Stickstoff-Dreifachbindung wird für $NMe_4[ReNCl_4]$ bei 1089 cm^{-1} und für $AsPhe_4[ReNCl_4]$ bei 1085 cm^{-1} beobachtet. Die Lage der Re-N-Bande weist eindeutig auf eine Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindung hin.

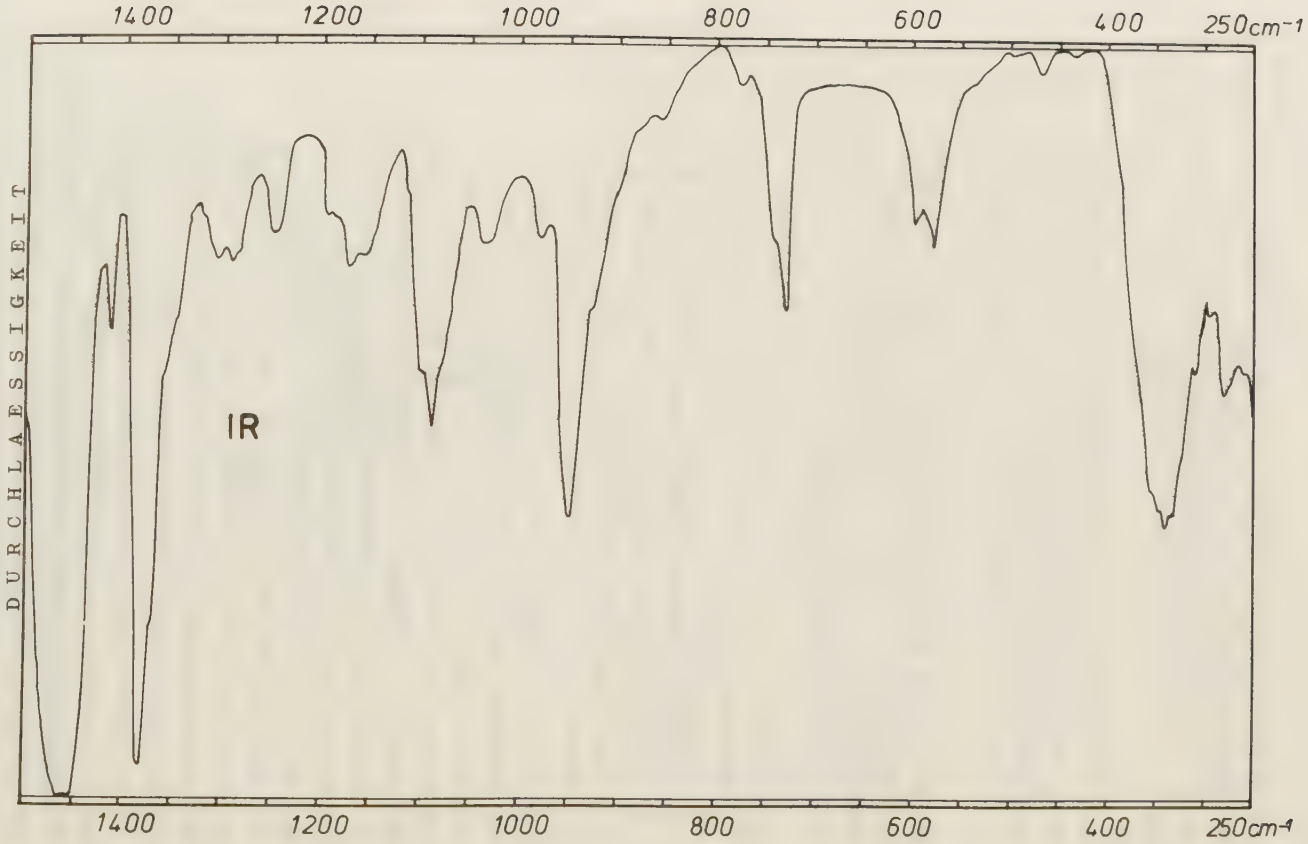


Abb. 19 Ultrarotspektrum von $[(CH_3)_4\bar{N}][ReNCl_4]$

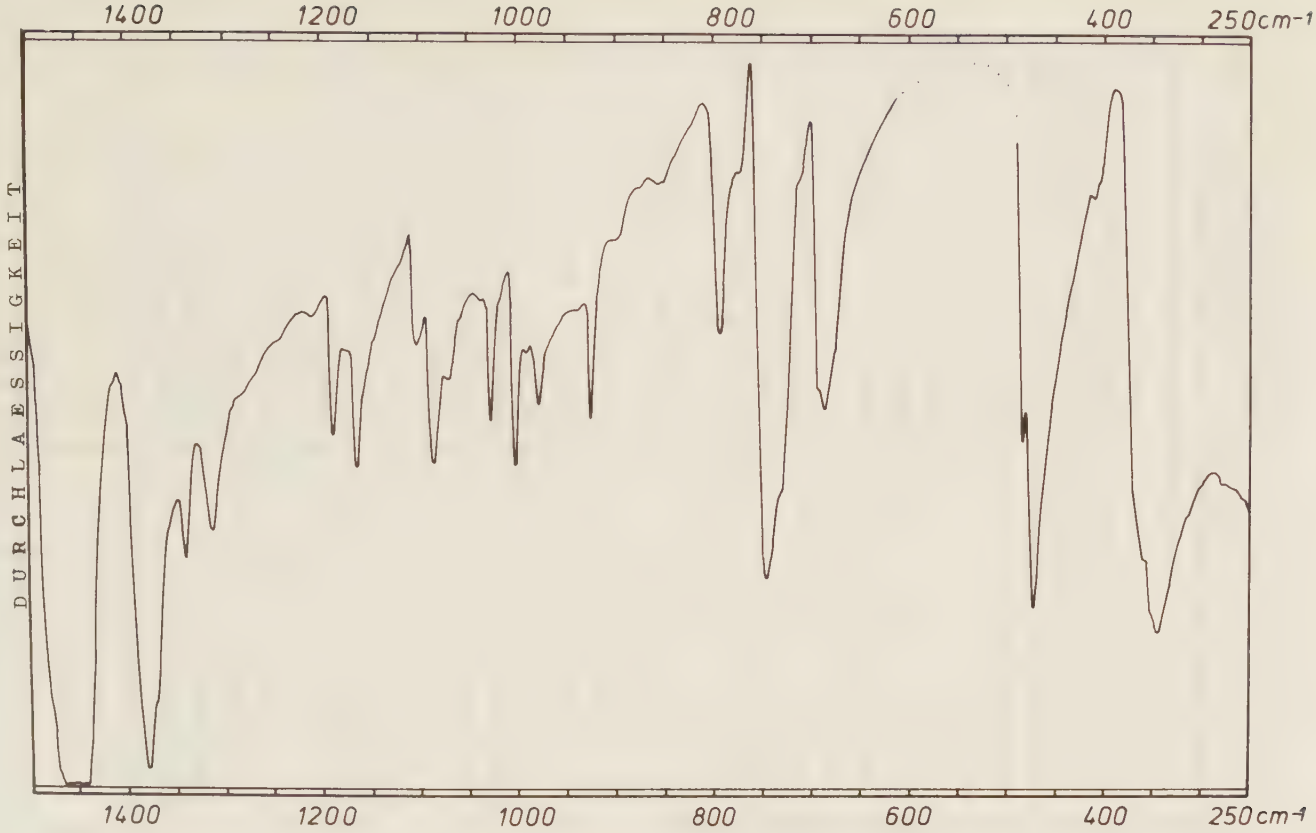


Abb. 20 Ultrarotspektrum des $[(C_6H_5)_4As][ReNCl_4]$

Tabelle 9 :

Ultrarotspektrum: $NMe_4[ReNCl_4]$ und $AsPh_4[ReNCl_4]$					
$NMe_4[ReNCl_4]$			$AsPh_4[ReNCl_4]$		
cm^{-1}	Int.	Rasse/Zuordn.	cm^{-1}	Int.	Rasse/Zuordn.
1309	s		1339	m	
1291	s		1311	m	
1250	s		1188	m	
1175	s		1164	m	
1156	s		1101	s	
1100	Sch				
1089	st	νReN	1085	m	νReN
1080	Sch		1070	s-m	
1038	s		1026	m	
			1001	m	
979	s		979	s-m	
950	st				
925	Sch		925	m	
			792	m	
			771	s	
745	Sch		745	st	
729	m		730	Sch	
			693	Sch	
			685	m	
598	m		675	Sch	
579	m		485	m	
			472	st	
			410	s	
358	Sch		358	Sch	
350	Sch		351	Sch	
341	st	ν_{as}ReCl	345	st-sst	ν_{as}ReCl
330	Sch				
325	Sch		329	Sch	
310	Sch				
280	st	ν_{s}ReCl	280		ν_{s}ReCl

Die folgende Tabelle soll die für den Me≡N- und den Me-Cl-Bereich typischen Frequenzlagen einiger bekannter Verbindungen mit den Anionen des Typs $MNCl_4^-$ mit den für $ReNCl_4^-$ gefundenen Werten vergleichen.

Tabelle 10: (Zahlenwerte in cm^{-1})

	ν M≡N	ν MCl_4, δ NMCl
$NMe_4[ReNCl_4]$	1089 st	358 Sch, 350 Sch, 341 st, 330 Sch, 325 Sch, 310 Sch, 280 m
$AsPh_4[ReNCl_4]$	1085 m-st	358 Sch, 345 st, 329 Sch
$NMe_4[MoNCl_4]$ [28]	1054 st	356 Sch, 335 sst, 317 Sch, 302 s, 289 s, 279 s
$AsPh_4[MoNCl_4]$[28]	1060 st	382 Sch, 355 Sch, 344 sst, 305 Sch, 278 s
$NMe_4[WNCl_4]$ [28]	1036 sst	335 Sch, 323 st, 301 Sch, 277 s, 240 s
$AsPh_4[WNCl_4]$ [28]	1032 sst	336 sst, 303 m, 233 st

Die Tatsache, daß durch Reaktion äquimolarer Mengen $ReNCl_4$ mit NMe_4Cl und $AsPh_4Cl$ kein $ReNCl_5^-$-Anion gefunden werden konnte, zeigt, daß die Koordinationsstelle in trans-Position zur Re≡N-Bindung für die Aufnahme eines weiteren Liganden nicht befähigt ist. Als Beispiele für eine Sechsfach-Koordination an Übergangsmetall-nitridkomplex-Anionen des Typs $MNCl_5^{2-}$ mögen $MoNCl_5^{2-}$ und $WNCl_5^{2-}$ dienen, deren Kristallstruktur jedoch noch nicht bestimmt ist. Für die trans-Position des Chloroliganden im $OsNCl_5^{2-}$ fand man 260,5 pm [33]. Dieser sehr große Bindungsabstand gegenüber der cis-Position der Os-Cl-Bindung im $OsNCl_4^-$ [30] deutet auf die besondere Stellung der trans-Position hin. In der folgenden Tabelle werden nur die für das $ReNCl_4^-$-Anion zutreffenden Frequenzen zugeordnet.

Die noch in Arbeit befindlichen Kristallstrukturbestimmungen von $NMe_4[ReNCl_4]$ und $AsPh_4[ReNCl_4]$ dürften sicherlich ein ähnliches Bild liefern wie es in der Abb. 18 für die Kristallstruktur des $AsPh_4[MoNCl_4]$ gezeigt wird. Die Kationen der isostrukturellen Verbindungen $AsPh_4[MoNCl_4]$ und $AsPh_4[MoOCl_4]$ [29] weisen die Punktsymmetrie S_4 auf, in der die As-Atome tetraedrisch von den Phenylresten umgeben sind. Zum gleichen Ergebnis kamen auch F.L. Phillips und A.C. Skapski, die die Kristallstruktur des Tetraphenylarsonium-Nitridotetrachlororuthenat, $AsPh_4[RuNCl_4]$ bestimmten [31].

Berechnung der Kraftkonstanten der Metall-Stickstoffbindungen in den Komplexen $NMe_4[ReNCl_4]$ und $AsPh_4[ReNCl_4]$:

Das Verhältnis der Atommassen von Rhenium (AM: 186,2) zu Stickstoff (AM: 14) ist so groß, daß es gerechtfertigt ist, das Zweimassenmodell zur Berechnung der Valenzkraftkonstanten heranzuziehen.
Für die Berechnung gilt die Gleichung:

$$\frac{\lambda}{(\mu_1+\mu_2)} = f$$

Für die Werte von μ_1 und μ_2 wurden die reziproken Atommassen von Rhenium und Stickstoff eingesetzt, während für λ die Beziehung $\lambda = 5{,}891 \cdot 10^{-7} \cdot \nu^2$ gilt. Die Kraftkonstante f wird in der Dimension [mdyn/Å] angegeben. Als Vergleich sollen die für einige Nitridochloro-Komplexe des Molybdäns, Wolframs, Rutheniums und Osmiums berechneten Kraftkonstanten angeführt werden [34,28,35]

Tabelle 11:

Kraftkonstanten:

$NMe_4[ReNCl_4]$	9,09 mdyn/Å
$AsPh_4[ReNCl_4]$	9,03 mdyn/Å
$NMe_4[MoNCl_4]$	7,92 mdyn/Å
$AsPh_4[MoNCl_4]$	8,07 mdyn/Å

Fortsetzung von Tabelle 11 :

$NMe_4[WNCl_4]$	8,13 mdyn/Å
$AsPh_4[WNCl_4]$	8,06 mdyn/Å
$AsPh_4[RuNCl_4]$	8,63 mdyn/Å
$AsPh_4[OsNCl_4]$	9,68 mdyn/Å

4. Die Darstellung von $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und Vanadium-N-Chlor-Imidchlorid, Cl_3VNCl

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Rhenium(VI)-Nitridtrichlorid, $ReNCl_3$ nach drei verschiedenen Verfahren hergestellt:

$$1)\ ReCl_5 + ClN_3 \xrightarrow{80^\circ C} ReNCl_3\ (amorph) + N_2 \uparrow 3Cl_2 \qquad (27)$$

$$2)\ ReCl_5 + NCl_3 \xrightarrow{50\text{-}60^\circ C} ReNCl_3 + 2\ 1/2\ Cl_2 \qquad (28)$$

$$3)\ ReNCl_4 \xrightarrow[Chlorstrom]{130\text{-}180^\circ C} ReNCl_3\ (kristallin) + 1/2Cl_2 \qquad (29)$$

Es zeigte sich jedoch, daß die Nitrid-Stickstoff-Uebertragung auch auf einem in der Uebergangsmetall-Nitrid-Chemie noch nicht beschrittenen Weg gelingt. Rührt man äquimolare Mengen $ReCl_5$ und Cl_3VNCl in mit Chlor gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff, so erhält man unter Abspaltung von Vanadiumtetrachlorid, VCl_4 und Chlor $ReNCl_3$ in etwa 50%iger Ausbeute gemäß der folgenden Gleichung:

$$ReCl_5 + ClNVCl_3 \longrightarrow ReNCl_3 + VCl_4 + Cl_2 \qquad (30)$$

Es handelt sich um eine bisher noch unbekannte Uebertragung des Nitrid-Stickstoffs eines 3 d-Elements auf eines der 5 d-Reihe. Für den möglichen Mechanismus dieser Nitridübertragung lassen sich folgende Schritte formulieren:

$$1)\ ReCl_5 + \overset{\delta+}{Cl} - \overset{\delta-}{N} \equiv VCl_3 \longrightarrow Cl_4Re - N \equiv VCl_3 + Cl_2 \qquad (31)$$

$$2)\ Cl_4Re - N \equiv VCl_3 \longrightarrow Cl_4Re \equiv N - VCl_3 \qquad (32)$$

$$3)\ Cl_4Re \equiv N - VCl_3 \longrightarrow ReNCl_3 + VCl_4 \qquad (33)$$

Da die $V \equiv N - Cl$-Gruppe nach Kristallstrukturuntersuchungen von J. Strähle [36] gestreckt ist, bietet sie für eine $Re - N \equiv V$-Brücke ideale Verhältnisse.

Wie zahlreiche Reaktionen von N - Cl-Verbindungen mit Metallchloriden [37] zeigen, erfolgt wahrscheinlich

zuerst eine Substitution (Gl.31)unter Chlorabspaltung und Ausbildung der Re - N ≡ V-Brücke. Man kann hier ebenso wie bei Reaktionen des $ReCl_5$ mit ClN_3 und NCl_3 einen Angriff des elektropositiven Chlors der N-Cl-Gruppe auf elektronegatives Chlor des Rheniumpentachlorids annehmen. Durch Ausbildung der Brücke gelangt der Stickstoff in die größere d-Orbital-Sphäre des Rheniums (Gl.32)so daß eine Re ≡ N-Dreifachbindung entstehen kann. Aus dieser instabilen Zwischenstufe wird nach Cl^--Wanderung und VCl_4-Abscheidung Rhenium(VI)-Nitridchlorid, $ReNCl_3$ (Gl.33)gebildet.
Die Analyse zeigt, daß es sich im Rahmen der Fehlergrenzen der verwendeten Analysemethoden um $ReNCl_3$ handelt. Dieser Befund wird durch die schon in den vorigen Kapiteln gezeigten typischen Muster im Massenspektrum des $ReNCl_3$ untermauert, wie Abb.21 zeigt. Es werden folgende Fragmente gefunden: $ReNCl_3^+$, $ReNCl_2^+$, $ReNCl^+$, $ReCl^+$, ReO^+, ReN^+ sowie Re^+. Das Massenspektrum wurde bei verschiedenen Schubstangentemperaturen bis 270°C aufgenommen. Das hier wiedergegebene Spektrum zeigt am Auftreten des ReO^+-Peaks, daß es nicht möglich war, die Probe unter völlig inerten Bedingungen ins Gerät zu bringen.

Die Darstellung von $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und $VNCl_4$ eignet sich wegen der gegenüber den anderen Synthesemöglichkeiten schlechteren Ausbeuten nicht so gut für präparative Zwecke, verdient jedoch wegen des mechanistischen Aspektes der Nitridübertragung von einem 3d-Element auf ein 5d-Element Interesse.[38]

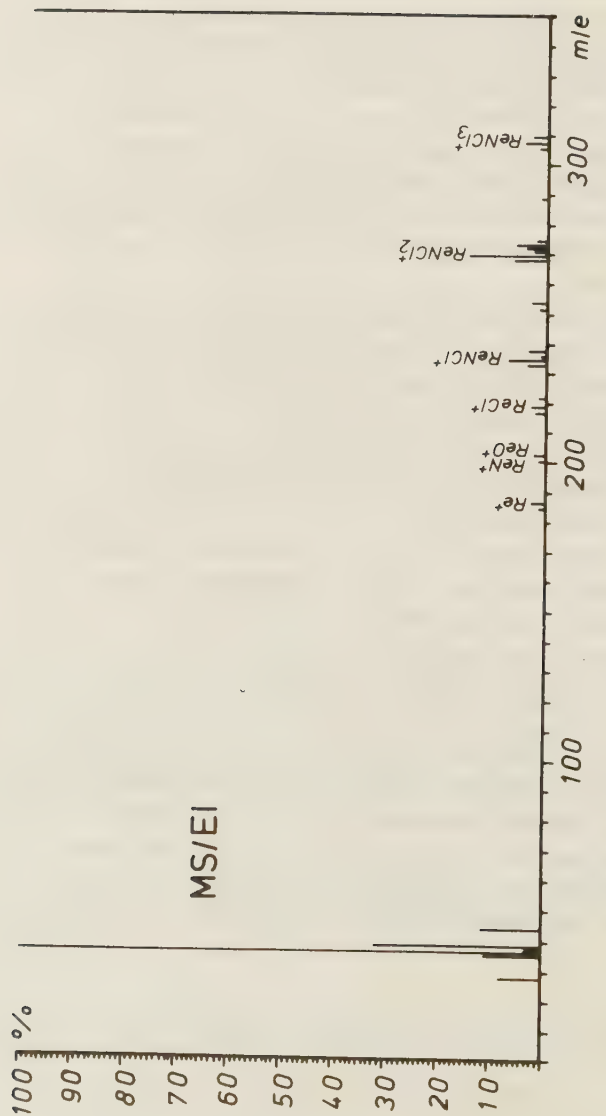


Abb. 21 Massenspektrum des $ReNCl_3$ (aus $ReCl_5$ und Cl_3VNCl)

5. Reaktion des Rheniumpentachlorids, $ReCl_5$ mit Dichloroxid, Cl_2O:

5.1 Eine neue Synthese zur Darstellung von Rhenium(VII)-trioxidchlorid, ReO_3Cl:

Rhenium(VII)-trioxidchlorid, ReO_3Cl wurde erstmals von A. Brukl und K. Ziegler [39] 1932 näher beschrieben. Die Synthese gelang durch Reaktion von Re_2O_7 mit Rheniumpentachlorid, $ReCl_5$, wobei gleichzeitig noch das Oxidchlorid des sechswertigen Rheniums, $ReOCl_4$ entsteht. Später wurde noch die Synthese aus ReO_3 und Chlor beschrieben [40].

$$2\ ReO_3 + Cl_2 \longrightarrow 2\ ReO_3Cl \qquad (34)$$

Beide Methoden, besonders aber das zuletzt genannte Verfahren, sind jedoch recht aufwendig, da ReO_3 nicht auf direktem Wege zugänglich ist. Re_2O_7 muß zunächst durch Umsetzung mit Dioxan zu Rheniumtrioxid reduziert werden:

$$Re_2O_7 + x\ C_4H_8O_2 \longrightarrow Re_2O_7 \cdot (C_4H_8O_2)_x \qquad (35)$$

$$Re_2O_7 \cdot (C_4H_8O_2)_x \xrightarrow{125\text{-}145^\circ C} ReO_3 + \text{Zersetzungsprodukte} \qquad (36)$$

Im Rahmen von Untersuchungen mit elektropositivem Chlor beschrieb K. Dehnicke 1965 [41] ein Verfahren zur Darstellung von Oxidhalogeniden mit Cl_2O. Dieses "Dichloroxidverfahren" sollte nun auch auf $ReCl_5$ angewandt werden, um zu Oxidhalogeniden des Rheniums zu gelangen. Der Vorteil dieser Reaktion beruht darauf, daß kein hochreines $ReCl_5$, sondern ein Rohprodukt, welches durch die Chlorierung von Rheniummetall direkt anfällt, verwendet werden kann. Nebenprodukte wie z. B. $ReCl_3$ oder $ReOCl_4$ stören nicht, sondern reagieren ihrerseits weiter zu ReO_3Cl.

$$ReCl_5 + 3\ Cl_2O \longrightarrow ReO_3Cl + 5\ Cl_2 \quad (37)$$
$$ReCl_3 + 3\ Cl_2O \longrightarrow ReO_3Cl + 4\ Cl_2 \quad (38)$$
$$2\ ReOCl_4 + 4\ Cl_2O \longrightarrow 2\ ReO_3Cl + 7\ Cl_2 \quad (39)$$

Es ist jedoch darauf zu achten, daß überschüssiges Cl_2O nicht zur Bildung von Re_2O_7 führt:

$$2\ ReO_3Cl + Cl_2O \longrightarrow Re_2O_7 + 2\ Cl_2 \quad (40)$$

Die Darstellung von ReO_3Cl nach dem "Dichloroxidverfahren" erfolgt durch Einleiten eines Cl_2/N_2-Gasgemisches in eine $ReCl_5/CCl_4$-Aufschlämmung unter ständigem Rühren bei Zimmertemperatur. Cl_2O/N_2 wird durch Ueberleiten von Cl_2/N_2 über locker geschichtetes, durch Tempern auf 180°C desaktiviertes HgO hergestellt [42], das sich in einem von kaltem Wasser durchflossenem Liebigkühler befindet. Man beobachtet kurz vor Beendigung der Reaktion, daß sich die zunächst schwarze Lösung über grünschwarz nach tiefrot färbt. Die tiefrote Farbe zeigt die Anwesenheit von $ReOCl_4$ an. Nach weiterem Einleiten schlägt die rote Farbe nach gelb um. An dieser Stelle muß das Einleiten von Cl_2O sofort unterbrochen werden, da sonst eine Weiterreaktion zu unerwünschtem Re_2O_7 erfolgen würde. Man destilliert nun unverzüglich das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigt das zurückbleibende ReO_3Cl durch fraktionierte Hochvakuumdestillation. Es entsteht eine ganz schwach gelbe Flüssigkeit, deren Siedepunkt und Schmelzpunkt mit den in der Literatur angegebenen Werten gut übereinstimmt [42]. (ReO_3Cl: F_p 4,5°C, Kp. 131°C)
Die von anderen Autoren [44] angegebene Empfindlichkeit gegenüber Licht konnte bestätigt werden. Es war dagegen nicht möglich, ein farbloses Produkt zu erhalten, wie es von C.J. Wolf, A.F. Clifford und W.H. Johnston beschrieben wird [40], während A. Miller und G.L. Carlson, die das IR- und Raman-Spektrum 1960 [43] neu interpretierten, niemals ein farbloses Produkt erhalten konnten.
Um ein gutes Laser-Raman-Spektrum des ReO_3Cl zu bekommen,

wurde die Substanz direkt in eine Raman-Glaskapillare im Hochvakuum einkondensiert, danach mit Stickstoff belüftet und sofort abgeschmolzen.

Tabelle 12: Das Raman-Spektrum des Rhenium(VII)-trioxidchlorids, ReO_3Cl:

Eichhoff/ Weigel (44)	Miller-Carlson (43)		diese Arbeit		Dep.-Grad
cm^{-1}	cm^{-1}		cm^{-1}		ϱ
	1001	p	999	p	0,01
965 ± 1	962,5	dp	961	dp	0,66
(843)?					
(614)?					
433 ± 3	435	p	432	p	0,1
345 ± 2	344	dp	342	dp	0,76
			298	p	0,56
197 ± 3	196	dp	193	dp	0,77

5.2 Das Laser-Raman-Spektrum des ReO_3Cl:

Eichhoff und Weigel [44] diskutierten erstmals das Raman-Spektrum, beobachteten jedoch schon während der Aufnahme Zersetzungserscheinungen. Dies ist wahrscheinlich auch der Grund für das Fehlen der Frequenzen für $\nu_{s\,Re-O}$ und ν_{Re-Cl}. Aufgrund der Auswahlregeln findet man für tetraederförmige Moleküle der Symmetrie C_{3v} 3 polarisierte und 3 depolarisierte Linien im Raman-Spektrum.

Tabelle 13: Das Ramanspektrum des ReO_3Cl (aus $ReCl_5$ und Cl_2O)

cm^{-1}	Int.	Zuordn.	Rasse
999	sst	ν_s ReO_3	A_1
432	s	δ_s ReO_3	A_1
298	ss	ν ReCl	A_1
961	s	ν_{as} ReO_3	E
342	s	δ_{as} ReO_3	E
193	s-m	ρ $ClReO_3$	E

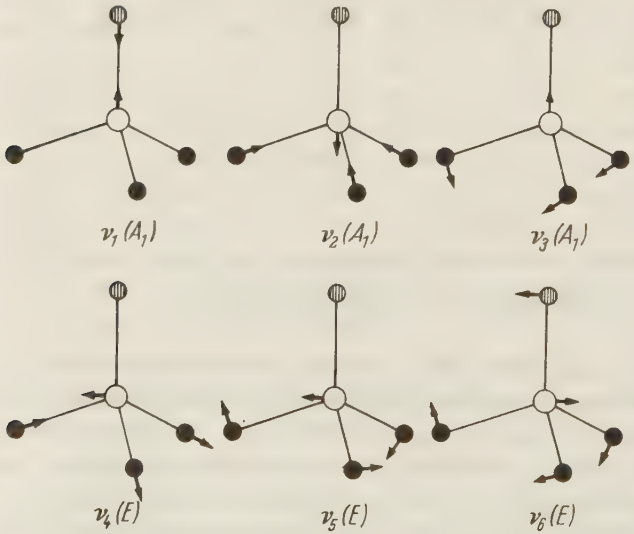


Abb.22 Schwingungsformen des ReO_3Cl-Moleküls

Die Anwendung der Laser-Anregung bei 5145 Å zur Aufnahme des Raman-Spektrums ließ erstmals die Re-Cl-Valenzschwingung als Bande geringer Intensität erkennen. (ν_1=298 cm^{-1})[42]. Alle anderen Banden stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Durch Polarisationsmessungen zeigte sich, daß die Re-Cl-Valenzschwingungsbande einen Depolarisationsgrad von ρ=0,56 aufweist, obwohl sie aufgrund der C_{3v}-Symmetrie in der Rasse A_1 vollständig polarisiert sein müßte. Dieser Befund deutet auf eine gewisse Polarität der Re-Cl-Bindung hin, so daß ReO_3Cl für sehr starke

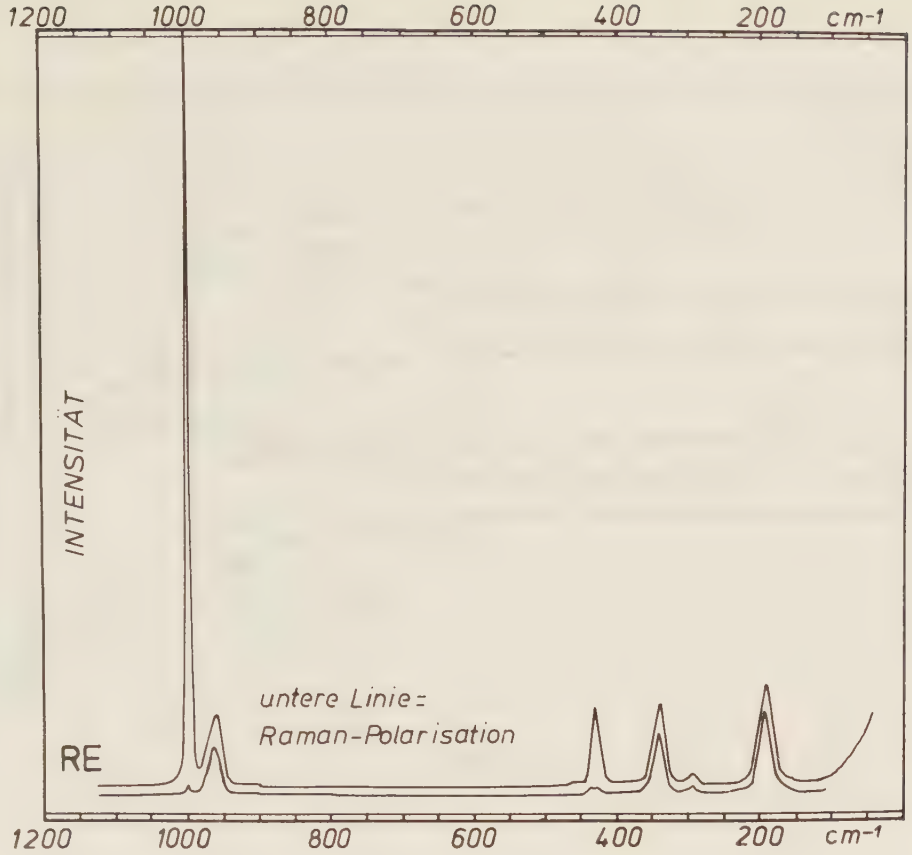


Abb. 23 Laser-Raman-Spektrum von ReO_3Cl

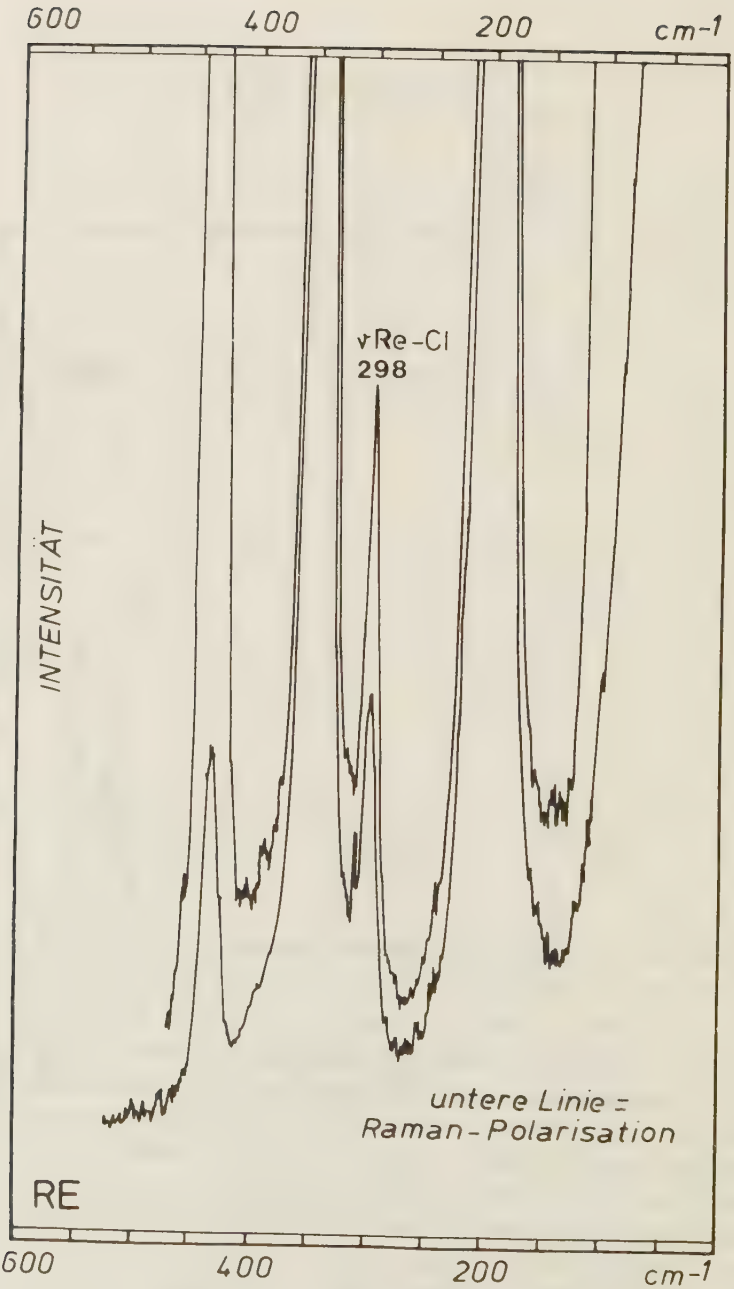


Abb.24 Ausschnitt aus dem verstärkten Raman-Spektrum des Rhenium(VII)-trioxidchlorids, ReO_3Cl

Lewissäuren wie SbF_5 oder $SbCl_5$ eventuell als Cl^--Ionendonator dienen könnte. Mit der sehr starken Lewissäure SbF_5 könnte das bisher unbekannte Kation ReO_3^+ stabilisiert werden und das Anion $Sb_2F_{10}Cl^-$ [45] entstehen. Bisher wurden allerdings nur die Reaktionen des ReO_3Cl mit $SbCl_5$ [47] und mit $AlCl_3$ [46] durchgeführt. Es soll hier nur die Reaktion von ReO_3Cl mit $SbCl_5$ näher beschrieben werden, da andere Umsetzungen zur Zeit noch in Arbeit sind.

5.3 Die Reaktion von Rhenium(VII)-trioxidchlorid, ReO_3Cl mit $SbCl_5$:

Ueber eine Vakuumbrücke mit Hahn werden frisch destilliertes $SbCl_5$ und im Hochvakuum umkondensiertes ReO_3Cl in Stickstoffkölbchen vorgelegt. Die Schliffe sind wegen der hohen Aggressivität der beiden Reaktanden mit Kel-F(Roth) zu fetten. Nach Aufkondensieren der berechneten Menge $SbCl_5$ auf ReO_3Cl entsteht eine hellgelbe, kristalline Masse, die sich sehr leicht bei Zimmertemperatur im Hochvakuum an einen auf -30°C gekühlten Glasfinger sublimieren läßt. Das Produkt ist außerordentlich hygroskopisch und wegen seiner leichten Zersetzlichkeit in die Ausgangskomponenten nur schwer zu handhaben. Die Substanz besitzt einen Schmelzpunkt von $F_p = 35{,}5°C$ im geschlossenen Röhrchen. Die Charakterisierung erfolgte durch quantitative Analysen und Laser-Raman-Spektrum.

5.4 Das Schwingungsspektrum von $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$:

Wegen der sehr aggressiven Eigenschaften des $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$ ist nur das Raman-Spektrum als zuverlässig anzusehen, so daß sich die Diskussion des Spektrums im wesentlichen auf dieses stützt. Die Registrierung konnte nur mit Hilfe einer Rotationsküvette durchgeführt werden, da die Substanz wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes in einer englumigen

Raman-Glaskapillare leicht vom Laserstrahl geschmolzen wird und dabei starken Zersetzungserscheinungen unterworfen ist. Es werden insgesamt 15 Linien im Raman-Spektrum beobachtet (Abb.25 , Tab. 15). Diese Anzahl schließt bereits eine denkbare ionische Struktur

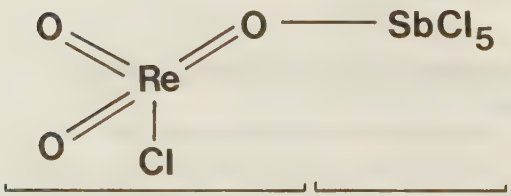
$$\underset{D_{3h}}{ReO_3^+} \qquad \underset{O_h}{SbCl_6^-}$$

aus, weil sie für das Kation 3, für das Anion ebenfalls 3 ramanaktive Normalschwingungen erwarten ließe. Zudem erfordert das Kation 2 ReO_3-Valenzschwingungen (A_1', E'), während 3 ReO-Valenzschwingungen im eindeutig charakteristischen Schwingungsbereich angetroffen werden.

Gegenüber ReO_3Cl ist eine der ReO-Valenzschwingungen mit 890 cm^{-1} sehr deutlich langwellig abgesetzt, was auch eine Brückenfunktion des Cl-Atoms des ReO_3Cl gemäß

$$O_3Re — Cl — SbCl_5$$

sehr unwahrscheinlich macht. Dagegen ist das Spektrum vereinbar mit einer Molekülstruktur, bei der eines der O-Atome des ReO_3Cl als Donoratom fungiert.



lokale Symmetrie C_s lok.Symmetrie C_{4v}

Gesamtsymmetrie C_s

Die Punktsymmetrie des Komplexes ist höchstens C_s, bei entsprechender Verdrillung der beiden Komponenten nur C_1. In beiden Fällen erfordert dies 27 ramanaktive Grundschwingungen gegenüber 15 beobachteten. Wegen der verhältnismäßig lockeren und polaren Bindungsbeziehung Sb ··· O des Komplexes erscheint es daher gerechtfertigt, das Problem nach lokalen Symmetrien der beiden Molekülkomponenten ReO_3Cl (C_s) und $SbCl_5$ (C_{4v}) zu behandeln. Diese Näherung läßt im Raman-Effekt 18 Grundschwingungen erwarten, was mit den 15 beobachteten hinreichend übereinstimmt. Im einzelnen sind folgende Schwingungen vorauszusehen:

Tabelle: 14

O-ReO_2Cl							
Teilsymmetrie C_s, $n_o = 3$, $n = 1$							
A'	a	p*	6	ν Re-O	$\nu_s ReO_2$	ν ReCl	
				δ ReO_2	δ ClReO	ωReO_2	
A''	a	dp	3	$\nu_{as} ReO_2$	τ ReO_2	ρReO_2	
Cl_4Sb-Cl							
Teilsymmetrie C_{4v}, $n_o = 2$, $n_v = 1$							
A_1	a	p	3	ν SbCl'	$\nu_s SbCl_4$	γ $SbCl_4$	
A_2	ia	v	0				
B_1	ia	p*	2	ν_s $SbCl_2$	δ $SbCl_2$		
B_2	ia	dp	1	δ $SbCl_2$			
E	a	dp	3	$\nu_{as} SbCl_4$	δ SbCl'	γ $SbCl_2$	

Hinzu kommt noch eine Sb-O-Valenzschwingung, die man allerdings sehr langwellig zu erwarten hat.

Zum Vergleich bei der Zuordnung (Tab.15) werden die Raman-Spektren von ReO_3Cl [43] und $SbCl_5$ [48] herangezogen.

Tabelle 15: Das Ramanspektrum von $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$

cm^{-1}	Int.	Zuordn. (Rasse)
1008	s	ν_s ReO_2 (A')
979	ss	ν_{as} ReO_2 (A'')
890	s	ν ReO (A')
449	s	δ ReO_2 (A')
439 Sch		ω ReO_2 (A')
372	s	ν_{as} $SbCl_4$ (E)
353	s-m	ν SbCl' (A_1)
331	m-st	ν_s $SbCl_4$ (A_1), $\nu_s SbCl_2$ (B_1)
294	s	ν ReCl (A')
220	ss	ν Sb-O
201	ss-s	δ ClReO (A')
181	s	δ ReCl
165	ss	
140	s	
90	ss	

Im ReO-Valenzschwingungsbereich werden 3 Banden beobachtet, von denen eine ($890cm^{-1}$) gegenüber dem Spektrum des ReO_3Cl ($1001,961cm^{-1}$) auffällig langwellig verschoben ist. Bei ihr dürfte es sich daher um die Re-O-Valenzschwingung der Re = O-Donorgruppe handeln. Die beiden übrigen ReO_2-Valenzschwingungen erfahren eine nur geringe kurzwellige Verschiebung. Dabei beobachtet man Verhältnisse, wie sie auch bei $POCl_3$-Solvaten gefunden wurden [20].

Im Bereich der $SbCl_4$-Valenzschwingungen werden drei statt der erwarteten vier Banden registriert, so daß eine zufällige Entartung vorliegen dürfte. Für

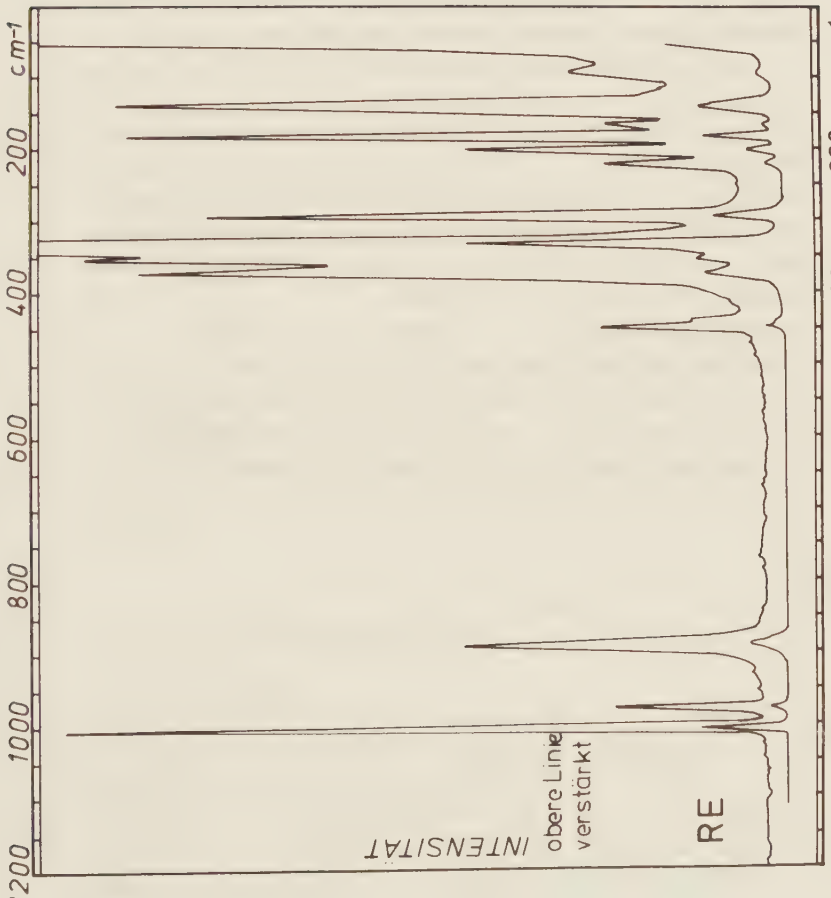
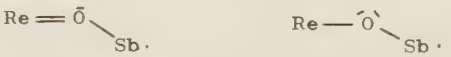


Abb. 25 Laser-Raman-Spektrum des $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$

die Zuordnung zu νSbO kommt die Bande bei 220 cm^{-1} in Betracht; als Vergleich dient das Raman-Spektrum von $SnCl_4 \cdot 2\ POCl_3$ [49], wo bei 145 cm^{-1} zugeordnet wird. Weitere Zuordnungen in Tabelle 15.
Eine Re-O-Re-Gruppierung wurde in dem Donor-Acceptor-Komplex $ReO_3Cl \cdot ReOCl_4$ gefunden, dessen Struktur von A. J. Edwards 1976 bestimmt wurde [50].

Das treibende Moment für die unerwartete Donorwirkung des ReO_3Cl-Moleküls mittels eines O-Atoms dürfte in der Tendenz liegen, auf diese Weise das Rheniumatom von einem möglichen (d_{π} - p_{π})-Bindungsüberschuß zu entlasten. Da die Re = O-Bindung Kraftkonstanten in der Größenordnung von 8,1 - 8,6 mdyn/Å aufweist, wie sie auch für die Re ≡ N-Dreifachbindungen gefunden werden (z. B. $AsPh_4[ReNCl_4]$: 9,03 mdyn/Å), ist für die ReO-Bindung auch die Resonanzstruktur $Re \equiv O^{\delta-}\!\!-\!\!-\!\!O^{\delta+}$ zu diskutieren, die wegen der Ladungstrennung energetisch weniger günstig ist als die durch die Donorfunktion gebildete Gruppierung:



III. Experimenteller Teil

6. Allgemeines

Alle Arbeiten wurden unter einer Inertgasatmosphäre aus nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Zur Beseitigung von Restsauerstoff wurden ein BTS-Katalysator und zur Entfernung von Wasserdampfspuren Silicagel (Blaugel), Kaliumhydroxid, Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxid-Rohre verwendet. Alle Glasgeräte wurden im Stickstoffstrom oder im Hochvakuum ausgeheizt. Es stand eine Hochvakuumanlage mit Oel- und Quecksilberdiffusionspumpen für Arbeiten im Vakuum zur Verfügung.

Die verwendeten Lösungsmittel (CCl_4/Methylenchlorid) wurden nach Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure 8 Stunden über Phosphorpentoxid gekocht und zum Gebrauch frisch destilliert. $POCl_3$ wurde mit P_4O_{10} versetzt, einige Stunden am Rückfluß erhitzt und anschließend abdestilliert und mit Stickstoff gesättigt.

6.1 Spektroskopische Methoden:

6.1.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrometer der Firma Perkin-Elmer vom Typ 225 registriert. Alle Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre entweder mit CCl_4 oder Nujol in einem Achatmörser verrieben und zwischen CsBr-Platten als Träger gebracht.

6.1.2 Laser-Raman-Spektren

Die Raman-Spektren wurden im Fachbereich Chemie von Herrn Dr. Robert Schmitt auf einem Laser-Raman-Spektrographen der Firma Cary vom Typ 83 aufgenommen.

Feste und flüssige Substanzen wurden in einer dünnwandigen Glaskapillare unter Stickstoff eingeschmolzen (Laseranregung: 5145 Å).

6.1.3 Massenspektren

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte in der Abteilung für Massenspektrometrie des Fachbereichs Chemie mit Geräten der Firma Varian vom Typ CH 7 und CH 711. Alle Proben wurden unter Schutzgas in Goldtiegel eingefüllt.

6.2 Physikalisch-chemische Messungen:

6.2.1 Magnetische Messungen:

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mit einem Foner-vibrating-sample-magnetometer der Firma Princeton Applied Research (PAR) durchgeführt. Die variablen Temperaturen zwischen 5,4 und 295 K wurden mit einem Verdampferkryostaten der Firma Janis eingestellt. Zur Temperaturmessung diente eine kalibrierte Ga-As-Diode.

6.2.2 Molmassenbestimmung:

Die Molmassenbestimmung erfolgte in einem Gerät für kryoskopische Messungen. Die Apparatur bestand aus einem Gefriergefäß, einem Vakuummantel, einem Magnetrührer, einem Dewar mit Kältebad sowie einem Beckmannthermometer zur Temperaturmessung.

6.2.3 Schmelzpunktbestimmung:

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden in einer Apparatur nach Tottoli ermittelt. Die Proben waren in dünnen Glaskapillaren eingeschmolzen.

6.3 Analysen:

Die quantitativen Analysen wurden teils von der Firma A. Bernhardt, teils in der Abteilung für Routineanalytik des Fachbereichs Chemie durchgeführt.

6.4 Die Darstellung der Ausgangsverbindungen:

6.4.1 Die Darstellung von Rheniumpentachlorid, $ReCl_5$:

Die Darstellung von $ReCl_5$ erfolgte nach einem von W. Geilmann, F.W. Wrigge und W. Biltz abgewandelten Verfahren [51]. Elementares Rhenium (Metallgesellschaft, Frankfurt/Main) wird nach 6stündigem Trocknen im Hochvakuum bei 120°C mittels eines Quarzschiffchens in ein trockenes und mit Chlor gespültes ca. 50 cm langes Quarzrohr gefüllt. Das feinpulvrige Rheniummetall wird mit Hilfe eines Sauerstoffgebläses bis zur Rotglut im Chlorstrom (P_4O_{10}-Trocknung) erhitzt. Dunkelbraune Dämpfe zeigen das Entstehen von $ReCl_5$ an. Anders gefärbte Dämpfe und Flüssigkeiten, die anfangs noch mitentstehen, stören nicht, da sie durch spätere Hochvakuumsublimation entfernt werden können. Es wird so lange im Chlorstrom erhitzt, bis alles Rhenium in das schwarzbraune, kristalline $ReCl_5$-Rohprodukt übergegangen ist. Anschließend wird das so hergestellte Produkt unter Schutzgasatmosphäre in eine Hochvakuumsublimationsapparatur eingebracht. Zwischen Substanz und Glaskühlfinger muß eine G-0-Glasfritte eingelegt werden, um ein Hochspritzen der Rückstände zu verhindern. Das Rohprodukt wird nun im Hochvakuum 1 Stunde auf 80 - 90°C erhitzt, ohne daß der Kühlfinger mit Kühlflüssigkeit betrieben wird. Durch diesen Prozeß werden entstandene Oxidhalogenide des Rheniums vollständig entfernt. Anschließend sublimiert man bei eingeschaltetem Kühlfinger (-30°C) zwischen 100 und 200°C schwarzes,

kristallines Rheniumpentachlorid. Das sehr luft- und feuchtigkeitsempfindliche Produkt muß zur Verwendung ein zweites Mal nach gleichem Verfahren sublimiert werden, wobei die Temperatur jedoch 150°C nicht übersteigen darf. Um einem vorzeitigen Zerfall des Pentachlorids in niedere Chloride vorzubeugen, wird es entweder sofort umgesetzt oder unter trockenem Chlor in zugeschmolzenen Ampullen bei -30°C im Eisfach aufbewahrt.

6.4.2 Die Darstellung von Chlorazid:

Die Darstellung erfolgt nach einem von K. Dehnicke [52] entwickelten Verfahren, das es ermöglicht, unter Beachtung entsprechender Sicherheitsvorkehrungen, Chlorazid präparativ zu handhaben.

6.4.3 Die Darstellung von Stickstofftrichlorid, NCl_3:

Die Präparation von NCl_3 erfolgte nach einem von U. Weiher modifizierten und von Brauer [53] nach Bayersdorfer [54] beschriebenen Verfahren [15] durch Einleiten von Chlor in eine Ammoniumcarbonatlösung unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff, in dem sich NCl_3 gut löst. Nach Kjeldalbestimmungen ist eine NCl_3/CCl_4-Lösung 8 - 9%ig. [55]

6.5 Die Darstellung der einzelnen Verbindungen:

6.5.1 $ReCl_4N_3$:

Etwa 3 g frisch sublimiertes $ReCl_5$ werden in 20 ml Dichlormethan suspendiert. Man leitet 2 - 3 Stunden unter Rühren einen Chlorazidgasstrom, der im Verhältnis 1:1 mit Stickstoff verdünnt ist, ein, filtriert über eine G-3-Umkehrfritte, wäscht einige Male mit wenig CH_2Cl_2 und trocknet im Hochvakuum. Das schwarze, feinpulvrige Azid, das bei Eisbadtemperatur entsteht, explodiert nach wenigen Minuten im Vakuum

ohne erkennbaren äußeren Anlaß. (Schutzscheiben! Vor der Darstellung des Rheniumazidchlorids muß wegen seiner Explosivität gewarnt werden.)

6.5.2 $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und ClN_3:

Um die Darstellung des hochexplosiven $ReCl_4N_3$ zu verhindern, setzt man einen Rückflußkühler auf das Reaktionsgefäß und leitet in eine Suspension von etwa 10 mMol $ReCl_5$ in mit Chlor gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff gleichzeitig Chlorazid, Stickstoff und Chlor im Verhältnis 1:1:1 ein. Die Reaktion wird bei 80°C durchgeführt. Nach 6 - 8 Stunden wird filtriert (G-3-Umkehrfritte), mit wenig CCl_4 mehrfach gewaschen und einige Stunden im Hochvakuum getrocknet. Anschließend wird die Substanz auf 180°C erhitzt, um eventuell nicht umgesetztes $ReCl_5$ durch Sublimation zu entfernen und chlorreichere Produkte zu zersetzen.
$ReNCl_3$ entsteht als schwarzes, amorphes und hygroskopisches Pulver in 60%iger Ausbeute (bez. auf $ReCl_5$). Das Produkt zeigt erst oberhalb 220°C Zersetzungserscheinungen.

Analysenergebnis:

Gef.:	Re	57,96 %	N	4,65 %	Cl	34,46 %
Ber.:	Re	60,73 %	N	4,56 %	Cl	35,69 %

6.5.3 $ReNCl_3$ aus $ReCl_5$ und NCl_3:

0,9 g frisch sublimiertes $ReCl_5$ werden in einem 50 ml-Stickstoffkolben ohne Kühlung mit 40 ml einer 8 - 9%igen NCl_3/CCl_4-Lösung versetzt. Die NCl_3/CCl_4-Lösung befindet sich vor der Reaktion in einem 50 ml-Tropftrichter mit Druckausgleich. Unter Chlorgasentwicklung erwärmt sich der Kolbeninhalt dabei auf 50 - 60°C. Man rührt etwa eine Stunde und kocht eine weitere Stunde am Rückfluß (Schutzscheibe).

Nach Filtration über eine G-3-Umkehrfritte wird mehrfach mit wenig CCl_4 gewaschen und im Hochvakuum einige Stunden getrocknet. $ReNCl_3$ entsteht nach diesem Verfahren in 70%iger Ausbeute als schwarzes, amorphes Pulver.

Analysenergebnis:

Gef.:	Re 57,60 %	N 3,22 %	Cl 34,80 %
Ber.:	Re 60,73 %	N 4,56 %	Cl 34,69 %

6.5.4 $ReNCl_4$:

In einem 100 ml Stickstoffkolben wird frisch sublimiertes $ReCl_5$ innerhalb einer Stunde unter Rühren und Kühlung bei Eisbadtemperatur mit 50 ml 8 - 9%iger NCl_3/CCl_4-Lösung aus einem Tropftrichter versetzt. Nach Zugabe der NCl_3-Lösung wird ohne Kühlung langsam bis Zimmertemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Zugabe von NCl_3 hat so zu erfolgen, daß die Reaktion nicht zu heftig ($ReNCl_3$-Bildung), jedoch auch nicht zu langsam abläuft. Braunfärbung der Lösung zeigt entstandenes $ReNCl_4$ an. Wegen der Chlorabspaltung muß das System mit einem Ueberdruckventil versehen sein. Tags darauf wird das Lösungsmittel und nicht umgesetztes NCl_3 im Hochvakuum bei Zimmertemperatur abgepumpt. Nach der Trocknung der braunschwarzen Substanz lockert man mit einem Spatel auf und sublimiert in einer Hochvakuumsublimationsapparatur mit einem auf 150°C vorgeheizten Oelbad. Der Kühlfinger wird mit Methanol/Trockeneis auf -25°C gekühlt. Nach etwa 2 Stunden ist die Sublimation des $ReNCl_4$ meist beendet. Es entstehen bronzefarbene, metallisch glänzende Nadeln des sehr hygroskopischen Rhenium(VII)-Nitridchlorids. Der schwarze Rückstand ist $ReNCl_3$.

Sublimationspunkt: 100°C bei 10^{-4} Torr
Ausbeute: 61 %, bez. auf $ReCl_5$

Analysenergebnis:

Gef.:	Re 55,90 %	N 3,84 %	Cl 42,02 %
Ber.:	Re 54,44 %	N 4,09 %	Cl 41,46 %

6.5.5 Kristallines $ReNCl_3$:

Die Darstellung von kristallinem $ReNCl_3$ erfolgt durch Zersetzung von $ReNCl_4$ im Chlorstrom. Etwa 1 g $ReNCl_4$ werden in einer Spezialsublimationsapparatur mit seitlichem Einleitungsrohr (siehe Abb.26)in sehr langsamem Chlorstrom (P_4O_{10}-Trocknung) 3 Stunden lang zwischen 130°C und 180°C ersetzt. Sofern genügend langsam erhitzt wird und kein $ReNCl_4$ an den Kühlfinger sublimieren kann, ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Kristallines $ReNCl_3$ unterscheidet sich im Aussehen nur durch die Schwarzfärbung der Kristallnadeln vom $ReNCl_4$. Das auf diese Weise hergestellte $ReNCl_3$ weist die höchste Reinheit auf.

Analysenergebnis:

Gef.:	Re 60,30 %	N 4,56 %	Cl 35,39 %
Ber.:	Re 60,73 %	N 4,56 %	Cl 34,69 %

6.5.6 $ReNCl_4$ aus $ReCl_5$ und Cl_3VNCl:

1,6 g $ReCl_5$ werden mit 0,93 g Cl_3VNCl [56] in einen 50 ml-Stickstoffkolben gegeben, in dem sich frisch destilliertes und mit Chlor gesättigtes CCl_4 befindet. Die Suspension wird 4 Tage bei Zimmertemperatur mit mittlerer Geschwindigkeit gerührt. Danach wird der Kolbeninhalt vier Stunden am Rückfluß erhitzt, über eine G-3-Fritte (Umkehrfritte) filtriert, mehrfach mit CCl_4 gewaschen und im Hochvakuum einige Stunden getrocknet. Die so erhaltene Substanz wird noch eine Stunde im Hochvakuum auf 200°C erhitzt, um eventuell noch nicht umgesetzte Ausgangsstoffe ($ReCl_5/VNCl_4$) durch Sublimation zu entfernen. Die Ausbeute beträgt 47 %, bez. auf $ReCl_5$.

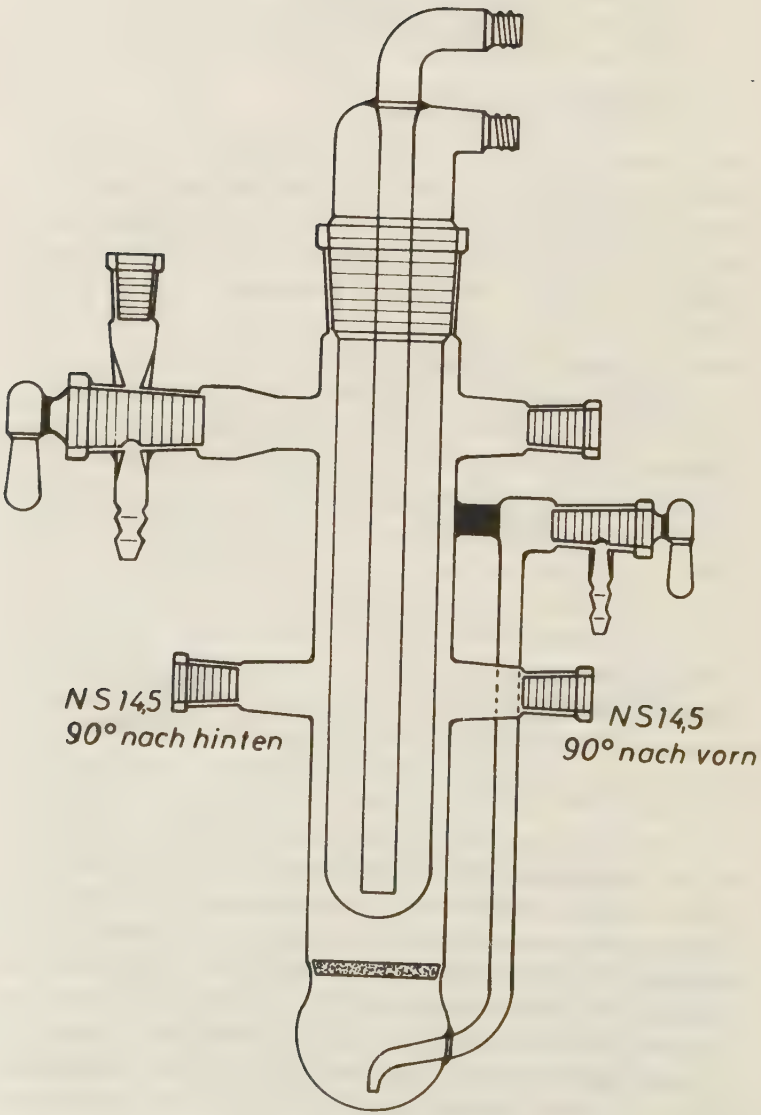


Abb. 26 Apparatur zur Darstellung von kristallinem $ReNCl_3$ aus $ReNCl_4$

Analysenergebnis:

Ber.:	Re 60,73 %	N 4,56 %	Cl 34,69 %
Gef.:	Re 62,60 %	N 3,43 %	Cl 34,67 %

6.5.7 Darstellung von $ReNCl_4 \cdot POCl_3$:

0,3 g frisch sublimiertes, feingepulvertes $ReNCl_4$ werden in einem 50 ml-Stickstoffkolben über eine Vakuumbrücke mit etwa 10 ml frisch destilliertem $POCl_3$, das sich ebenfalls in einem 50 ml-Stickstoffkolben befindet, verbunden. Nach Einfrieren des $POCl_3$ mit flüssigem Stickstoff wird das System evakuiert. Nach Schließen des Vakuumhahnes an der Brücke (Abb.26) wird die Kühlung entfernt, so daß $POCl_3$-Dampf auf $ReNCl_4$ einwirken kann. Nach etwa 12 Stunden hat sich quantitativ $ReNCl_4 \cdot POCl_3$ als stark hygroskopisches, rotbraunes Pulver gebildet. Nach kurzem Trocknen im Hochvakuum ist das Präparat längere Zeit im Eisfach bei -30°C haltbar. Eine zu lange Reaktionszeit führt zur Chlorabspaltung und Dunkelfärbung der Substanz ($ReNCl_3 \cdot POCl_3$-Bildung).

Analysenergebnis:

Gef.:	Re 37,20 %	N 2,93 %	Cl 50,24 %	P 8,10 %
Ber.:	Re 37,59 %	N 2,82 %	Cl 50,10 %	P 6,25 %

6.5.8 $ReNCl_3 \cdot POCl_3$:

334 mg frisch sublimiertes $ReNCl_4$ werden in einem 100 ml-Stickstoffkolben mit 5 ml frisch destilliertem $POCl_3$ versetzt. Es entsteht sofort eine tiefrote Lösung, die bis zur vollständigen Auflösung der $ReNCl_4$-Kristalle gerührt werden muß. Nach zweitägigem Stehen im Kühlschrank bei 5°C entstehen tiefdunkelrote Kristalle, die auf einer G-3-Umkehrfritte abfiltriert und 5 Stunden im Hochvakuum getrocknet werden müssen. Die Ausbeute beträgt 57,4 %, bez. auf $ReNCl_4$. Sofern

man keinen Wert auf langsames Kristallwachstum legt, ist die Ausbeute nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum praktisch quantitativ.

Analysenergebnis:

Gef.: Re 39,42 % N 2,83 % Cl 45,49 % P 8,05 %
Ber.: Re 40,50 % N 3,04 % Cl 46,27 % P 6,74 %

6.5.9 $[(CH_3)_4N]^+[ReNCl_4]^-$:

694 mg frisch sublimiertes $ReNCl_4$ und 222 mg im Hochvakuum gut getrocknetes NMe_4Cl werden in einen 50 ml-Stickstoffkolben gegeben. Anschließend wird unter Rühren langsam $POCl_3$ (etwa 10 ml) aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich zugetropft. Man beobachtet zuerst eine Rotfärbung, danach jedoch eine Braunfärbung des Kolbeninhalts. Nach 3tägigem Rühren wird die Lösung, die sich bei Ueberblasen von Stickstoff sofort dunkelgrün färbt, über eine G-3-Umkehrfritte filtriert, wobei nur ein geringer hellbrauner Rückstand bleibt. Das Filtrat wird im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank bei +5°C entstehen gelbe Kristalle, die auf einer G-3-Fritte vom Lösungsmittel getrennt und mit gekühltem CH_2Cl_2 gewaschen werden. Um die Ausbeute zu vergrößern, ist das Abfritten in einer Kühlfritte bei +5°C ratsam. Nach mehrstündigem Trocknen erweisen sich die hellgelben, nadelförmigen Kristalle als erstaunlich luftstabil, werden jedoch aus präparativen Gründen unter Stickstoff aufbewahrt. Im geschlossenen Rohr sind bis 220°C keine Zersetzungserscheinungen zu beobachten, während mehrstündiges Erhitzen im Hochvakuum bei 50°C zur Zersetzung der Substanz führt. Ausbeute 51,01 %.

Analysenergebnis:

Gef.: Re 45,30 % N 6,81 % Cl 34,26 % C 11,55 % H 2,82%
Ber.: Re 44,75 % N 6,73 % Cl 34,08 % C 11,54 % H 2,88%

6.5.10 $[(C_6H_5)_4As]^+[ReNCl_4]^-$:

In einem 100 ml-Stickstoffkolben werden 619 mg $ReNCl_4$ (frisch sublimiert) und 758 mg gut getrocknetes Tetraphenylarsoniumchlorid, $NPhe_4AsCl$ (Fluka) in 10 ml $POCl_3$ 2 Tage gerührt. Es ist sofort eine Gelbfärbung des Ansatzes zu beobachten. Die Reaktion läuft unter leichter Erwärmung des Kolbens ab. Nach Abfritten auf einer G-3-Umkehrfritte und kurzem Waschen mit Dichlormethan erhält man nach mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum eine hellgelbe, pulvrige und luftstabile Substanz. Ausbeute: 40,1 %.

Analysenergebnis:

Pulver

Gef.: Re 25,40% N 1,93% Cl 19,30% C 39,53% H 2,66%
Ber.: Re 25,68% N 1,93% Cl 19,56% C 39,72% H 2,75%

Das dunkelgrüne Filtrat wird bei +5°C im Kühlschrank einige Tage aufbewahrt. Es entsteht ein Kristallbrei, der nach Abfritten auf einer G-3-Umkehrfritte und mehrmaligem Waschen mit wenig gekühltem Dichlormethan gelbbraune Kristalle ergibt, die noch mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet werden. Die Substanz ist löslich in Dichlormethan, jedoch unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Sowohl die Kristalle als auch die vorher erhaltene gelbe, pulvrige Substanz zeigen die gleiche chemische Zusammensetzung.

Analysenergebnis:

Gef.: N 1,98 % C 39,47 % H 2,57 %
Ber.: N 1,93 % C 39,73 % H 2,75 %

6.5.11 Darstellung von ReO_3Cl:

4,0 g Rheniummetall (Metallgesellschaft, Frankfurt/Main) werden in einem Quarzrohr unter strengem Feuchtigkeitsausschluß im Chlorstrom (P_4O_{10}-Trocknung) bei Rot-

glut zu einem $ReCl_5$-Rohprodukt umgesetzt. Die auf diese Weise hergestellte Substanz wird in einen kleinen Glasschliffkolben, der mit Gaseinleitungs- und Gasableitungsrohr versehen ist, überführt. Nach Zugabe von wenig frisch destilliertem CCl_4 leitet man einen langsamen Cl_2O/N_2-Strom [52] in die Aufschlämmung ein. Nach einigen Stunden färbt sich der vorher schwarze Kolbeninhalt tiefrot ($ReOCl_4$-Bildung). Die Farbe der Lösung schlägt nach weiterem Einleiten des Dichloroxid/Stickstoff-Gasgemisches nach gelb um. Um die Bildung von Re_2O_7 zu verhindern, muß durch Einleiten von reinem Stickstoff die Reaktion sofort unterbrochen werden. ReO_3Cl wird nun durch eine Vakuumdestillation von noch vorhandenem CCl_4 befreit (90 Torr/24°C). Um gute Ausbeuten zu erhalten, muß zur Destillation eine hochwirksame Spaltrohrkolonne verwendet werden. ReO_3Cl wird durch mehrfaches Umkondensieren im Hochvakuum als leicht hellgelb gefärbte Flüssigkeit, die im Dunkeln bei -30°C aufbewahrt wurde, erhalten.
Ausbeute: 90 %, bezogen auf Re-Metall.
Nach der Feinreinigung im Hochvakuum: 58,46 %, bezogen auf Re-Metall.

6.5.12 Darstellung von $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$:

1,73 g ReO_3Cl werden in einem 10 ml-Stickstoffkolben mit 1,92 g $SbCl_5$ durch Aufkondensieren im Hochvakuum versetzt. Es entsteht sofort eine hellgelbe, kristalline Substanz. Die Reinigung erfolgt in einer Hochvakuumsublimationsapparatur bei Zimmertemperatur (Kühlfinger -25°C). Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch und muß daher zur Aufbewahrung unter Stickstoff in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahrt werden.
Ausbeute: 75 %, bezogen auf ReO_3Cl.

Analysenergebnis:

Ber.:	Re 32,74 %	Sb 21,41 %	Cl 37,41 %
Gef.:	Re 32,54 %	Sb 21,68 %	Cl 36,57 %

7. Tabelle 16:Magnetische Messungen am $ReNCl_3$:

T/K	$\chi_{Mol}/10^{-6}\left[\frac{emu}{Mol}\right]$	$1/\chi_{Mol}\left[\frac{Mol}{emu}\right]$	μ(B.M.) mit θ	μ_{eff}(BM)
5,4	10561	94,7	-	0,67
6,1	9791	102,1	-	0,72
10,1	8270	120,9	-	0,82
12,5	7838	127,6	-	0,88
21,7	5817	171,9	-	1,00
26,1	5363	186,5	-	1,06
33,7	4863	205,6	-	1,14
42,6	4227	236,6	-	1,19
51,1	3773	265,0	1,77	1,24
58,8	3432	291,3	1,75	1,27
66,3	3228	309,8	1,76	1,31
77,8	2865	349,1	1,75	1,33
87,5	2683	372,7	1,74	1,37
100,7	2456	407,2	1,74	1,41
110,0	2297	435,4	1,73	1,42
120,0	2183	458,0	1,74	1,45
136,6	2047	488,5	1,74	1,49
150,0	1865	536,1	1,74	1,49
169,5	1684	593,9	1,73	1,51
180,0	1638	610,4	1,75	1,53
200,5	1502	665,8	1,75	1,55
212,5	1434	697,4	1,75	1,56
226,5	1369	731,1	1,75	1,57
248,5	1275	734,4	1,75	1,59
258,0	1230	813,3	1,75	1,59
268,0	1186	843,0	1,75	1,59
295,0	1098	911,0	1,75	1,61

IV. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten folgende Verbindungen synthetisiert werden:

1. $ReCl_4N_3$
2. $ReNCl_3$
3. $ReNCl_4$
4. $ReNCl_4 \cdot POCl_3$
5. $ReNCl_3 \cdot POCl_3$
6. $[(CH_3)_4N][ReNCl_4]$
7. $[(C_6H_5)_4As][ReNCl_4]$
8. ReO_3Cl (Neue Synthese)
9. $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$

Die Charakterisierung der einzelnen Verbindungen erfolgte durch IR-und Ramanspektroskopie und quantitative Analysen. An $ReNCl_3$ und $ReNCl_4$ wurden außerdem noch magnetische Messungen durchgeführt. Zur Herstellung der Rheniumnitride in den Oxidationsstufen VI und VII wurden Chlorazid, Stickstofftrichlorid und Vanadium-N-Chlor-Imidchlorid als Nitrid-Stickstoff übertragende Reagenzien eingesetzt. Die spektroskopischen Untersuchungen ergaben für die Nitride Re-N-Gruppierungen, die Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindungen entsprechen. Die Lage der Rhenium-Stickstoffvalenzschwingungsbanden im Ultrarotspektrum ($900\text{-}1100 cm^{-1}$) ließ gute Vergleiche mit anderen Metallen zu. $ReNCl_3$ konnte auf vier verschiedenen Synthesewegen erhalten werden:

1) $ReCl_5 + ClN_3 \longrightarrow ReNCl_3 + 1\,1/2\ Cl_2 + N_2$
2) $ReCl_5 + NCl_3 \longrightarrow ReNCl_3 + 2\,1/2\ Cl_2$
3) $ReCl_5 + VNCl_4 \longrightarrow ReNCl_3 + VCl_4 + Cl_2$
4) $ReNCl_4 \longrightarrow ReNCl_3 + 1/2\ Cl_2$

Die Darstellung des $ReNCl_4$ gelang ausschließlich durch Reaktion des $ReCl_5$ mit NCl_3 bei 0°C. Wegen der schlechten Löslichkeit des $ReNCl_3$ wurden alle beschriebenen Nitridkomplexe mit $ReNCl_4$ hergestellt.
Für $ReNCl_4$ und $ReNCl_3 \cdot POCl_3$ konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden, deren vorläufige Ergebnisse beschrieben werden.

Für die Synthese des ReO_3Cl wurde die Reaktion des Cl_2O mit $ReCl_5$ genutzt(Dichloroxidmethode).Diese Reaktion gestattet es,ReO_3Cl auf relativ einfache Weise zu synthetisieren.Die Umsetzung von ReO_3Cl mit $SbCl_5$ führte zu einem Addukt $ReO_3Cl \cdot SbCl_5$ unter Ausbildung einer Re-O-Sb-Brücke.

Literaturverzeichnis

1 J.Chatt,J.D.Garforth,N.P.Johnson u.G.A.Rowe
J.Chem.Soc.1964,1012

2 K.Dehnicke
J.inorg.nucl.Chem.27,809(1965).

3 K.Dehnicke u.J.Strähle
Z.anorg.allg.Chem.339,171(1965).

4 J.Strähle u.K.Dehnicke
Z.anorg.allg.Chem.338,287(1965).

5 K.Mucker,G.S.Smith u.Q.Johnson
Acta Cryst.B 24,874(1968).

6 K.Dehnicke,W.Liese u.P.Köhler
Z.Naturforsch.32b,1487(1977).

7 W.Kolitsch u.K.Dehnicke
Z.Naturforsch.25b,1080(1970).

8 R.J.Doedens u.J.A.Ibers
Inorg.Chem.6,204(1967).

9 J.Chatt,C.D.Falk,G.J.Leigh u.R.J.Paske
J.Chem.Soc.A 1969,2288

10 W.P.Griffith
Coord.Chem.Rev.8,369(1972).

11 P.W.R.Corfield,R.J.Doedens u.J.A.Ibers
Inorg.Chem.6,197(1967).

12 A.Guest u.C.J.L.Lock
Canad.J.Chem.49,603(1971).

13 M.Becke-Göhring u.E.Fluck,nach unveröffentlichten
Versuchen von W.Lehr
Angew.Chem.74,383(1962).

14 E.Allenstein
Z.anorg.allg.Chem.308,3(1961).

15 U.Weiher
Diplomarbeit Universität Marburg 1977

16 K.Dehnicke,U.Weiher u.J.Strähle
Z.Naturforsch.32b,1484(1977).

17 Uebersichtsartikel:
W.P.Griffith
Coord.Chem.Rev.8,369(1972).
G.Rouschias
Chem.Rev.74,531(1974).

18 B.Krebs u.A.Müller
J.inorg.nucl.Chem.30,463(1968).

19 H.Hess u.H.Hartung
Z.anorg.allg.Chem.344,157(1966).

20 E.W.Wartenberg u.J.Goubeau
Z.anorg.allg.Chem.329,269(1964).

21 K.Dehnicke u.W.Liebelt(unveröffentlicht)

22 J.Strähle,U.Weiher u.K.Dehnicke
Z.Naturforsch.im Druck

23 N.P.Johnson
J.inorg.nucl.Chem.35,3141(1973).

24 N.P.Johnson,priv.Mitteilung in
W.P.Griffith
Coord.Chem.Rev.8,369(1972).

25 J.Strähle
Z.anorg.allg.Chem.375,238(1970).

26 M.G.B.Drew,K.C.Moss u.N.Rolfe
Inorg.Nucl.Chem.Lett.7,1219(1971).

27 G.W.A.Fowles,K.C.Moss,D.A.Rice u.N.Rolfe
J.Chem.Soc.Dalton 1973,1871

28 K.Dehnicke u.W.Kolitsch
Z.Naturforsch.32b,1485(1977).

29 B.Knopp,K.P.Lörcher u.J.Strähle
Z.Naturforsch.32b,1361(1977).

30 S.R.Fletscher,W.P.Griffith,D.Pawson,F.L.Phillips und A.C.Skapski
Inorg.Nucl.Chem.Lett.9,1117(1973).

31 F.L.Phillips u.A.C.Skapski
Acta Cryst.B 31,2667(1975).

32 M.A.A.F.de Carrondo,Riz Shakir u.A.C.Skapski
J.Chem.Soc.Dalton 1978,844

33 D.Bright u.J.A.Ibers
Inorg.Chem.8,709,1078(1969).

34 W.Kolitsch
Diplomarbeit Universität Marburg(1970).

35 W.P.Griffith u.D.Pawson
J.Chem.Soc.Dalton 1973,1315

36 J.Strähle u.H.Bärnighausen
Z.anorg.allg.Chem.357,325(1968).

37 K.Dehnicke
Chimia 27,309(1973).

38 W.Liese u.K.Dehnicke
Z.Naturforsch.33b,1061(1978).

39 A.Brukl u.K.Ziegler
Ber.Dtsch.Chem.Ges.65,916 (1932).

40 C.J.Wolf,A.F.Clifford u.W.H.Johnston
J.Am.Chem.Soc.79,4257(1957).

41 K.Dehnicke
Angew.Chem.77,22(1965).

42 K.Dehnicke u.W.Liese
Chem.Ber.110,3959(1977).

43 F.A.Miller u.G.L.Carlson
Spectrochim.Acta 16,1148(1960).

44 H.J.Eichhoff u.F.Weigel
Z.anorg.allg.Chem.339,171(1965).

45 W.Liese u.K.Dehnicke
Z.anorg.allg.Chem.426,269(1976).

46 R.Lössberg
Diplomarbeit Universität Marburg in Vorbereitung

47 K.Dehnicke u.W.Liese
Z.Naturforsch.im Druck

48 H.Siebert
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie
Springer Verlag 1966

49 H.A.Brune u.W.Zeil
Z.physik.Chem.Neue Folge 32,384(1962).

50 A.J.Edwards
J.Chem.Soc.Dalton 1976,2419

51 W.Geilmann,F.W.Wrigge u.W.Biltz
Z.anorg.allg.Chem.214,244(1933).

52 K.Dehnicke
Habilitationsschrift(TH Stuttgart 1965)

53 G.Brauer
Handbuch der präparativen anorganischen Chemie
Bd.1,Stuttgart 1975

54 L.Bayersdorfer,U.Engelhardt,J.Fischer,K.Höhne
und J.Jander
Z.anorg.allg.Chem.366,169(1969).

55 W.Liebelt
Dissertation Universität Marburg in Vorbereitung

56 V.Fernandez u.K.Dehnicke
Naturwissenschaften 62,181(1975).

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom 1. Oktober 1976 bis 31. Mai 1978.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Dehnicke, danke ich für die Aufgabenstellung, für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen sowie für sein stetes Interesse bei der Durchführung dieser Arbeit.

Ferner danke ich folgenden Damen und Herren: Dr. J. Knecht, R. Hetche, R. Pfeiffer, Dr. R. Schmitt, Dr. F. Weller, K. Biehler, K. Kunkel, Dr. K. Steinbach, E. Lauer, H. Gade, Dr. P. Köhler, W. D. Griebler, Dr. H. B. Kuhnhen, H. Schwab, U. Weiher und W. Liebelt.

Mein besonderer Dank gilt den Herren K. Stutz und G. Waigandt für die Herstellung der verwendeten Glasapparaturen.

Lebenslauf

22. 7.1949 geboren als Sohn des Hauptlokomotivführers i.R. Ferdinand Liese und seiner Ehefrau Franziska geb. Gerke in Meschede

April 1956 Besuch der kath. Volksschule in meinem Heimatort Ostwig

1. 4.1960 Besuch des Gymnasiums der Benediktiner (humanistisches Gymasium) in Meschede

31. 5.1968 Wechsel zur Alten Landesschule in Korbach

18. 6.1970 Abitur

15.10.1970 Beginn des Studiums der Chemie und Biologie für das höhere Lehramt an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn

April 1973 Zwischenprüfung in den Fächern Chemie, Botanik, Zoologie und Physik (Nebenfach)

April 1974 Eintritt in den Arbeitskreis von Professor Dr. K. Dehnicke

1975 Staatsexamensarbeit unter Anleitung von Professor Dr. K. Dehnicke

26. 5.1976 1. Staatsexamen für das Lehramt an höheren Schulen in den Fächern Chemie, Botanik, Zoologie und Pädagogik

1.10.1976 Beginn der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Professor Dr. K. Dehnicke